

Tartu Ülikool
Loodus- ja täppiseaduste valdkond
Keemia instituut

Rait Palla

2,9-Bis-heteroarüül-1,10-fenantroliini derivaatide ja nende lantanoidide komplekside süntees

Magistritöö (30 EAP)

Keemia

Juhendajad: Dr. Siim Kukk

Prof. Peeter Burk

Tartu 2020

2,9-Bis-heteroarüül-1,10-fenantroliini derivaatide ja nende lantanoidide komplekside süntees

Muldmetalle, kasutatakse igapäevases elus väga erinevates valdkondades. Lantanoidid ja aktinoidid on maakides koos ja lisaks moodustavad need osa tuumajäätmetest. Sarnaste keemiliste omaduste tõttu on nende omavaheline eraldamine raskendatud. Üheks meetodiks on kasutada metalle siduvaid ühendeid, mis moodustavad kompleksid, aga ka neil esineb puudusi. 1,10-fenantroliini derivaadid on andnud siiani parimaid tulemusi, kuna on stabiilsed karmides tingimustes ning suudavad efektiivselt metalle eraldada. Töö eesmärgiks oli sünteesida väike seeria 1,10-fenantroliini derivaate, mõõta nende komplekside moodustumisvõimet $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -ga ning määrata nende komplekside täpset struktuuri La^{3+} ja Lu^{3+} -ga. Töö tulemusena sai sünteesitud neli ligandi, millest kolme ei ole varem uuritud. Nende lahustuvus erinevates orgaanilistes solventides osutus nii madalaks, et takistas kolme ligandi komplekseerumiste uurimist. Valmistatud komplekside La^{3+} ja Lu^{3+} -ga struktuuri määramine lükkus eriolukorra tõttu edasi.

Märksõnad: 1,10-Fenantroliinid; TMR-tiitrimine; Lantanoidid; La^{3+} ja Lu^{3+} kompleksid;

P390 – Orgaaniline keemia

Synthesis of 2,9-bis-heteroaryl-1,10-phenanthroline derivatives and their complexes with lanthanoides

Earth metals are widely used in different fields, but because of their similar chemical properties, the elemental separation from ores and spent nuclear waste is complicated. One method for separation is to use compounds that form complexes with metals, but the development of highly selective and effective ligands is still in progress. 1,10-Phenanthroline derivatives are promising ligands due to their relative stability in harsh conditions and effective metal separation. The aim of this work was to synthesis small series of 1,10-phenanthroline derivatives, study their ability to form complexes with $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ and to determine the structures of the complexes. As a result of this work four different ligands were synthesised from which three have not been described before. The solubility of most ligands turned out to be so low that the study of complexation was not possible with used method. Determination of the structure of La^{3+} ja Lu^{3+} complexes was postponed due to the pandemic.

Keywords: 1,10-Phenanthrolines; NMR-titration; Lanthanoides; La^{3+} and Lu^{3+} complexes;

P390 – Organic chemistry

Sisukord

Kasutatud lühendid	4
1. Sissejuhatus	6
2. Kirjanduse ülevaade	7
2.1. Lantanoidide ja aktinoidide eraldamine	7
2.2. <i>N</i> -Donoorsed ligandid.....	11
2.3. <i>C-C</i> Sidestusreaktsioonid	17
3. Eksperimentaalne osa	20
3.1. Stanüleerimine ja sellele järgneva Stille'i sidestusreaktsiooni üldmeetod	20
3.2. Stille'i ristsidestusreaktsioon.....	22
3.3. Bisaminohüdrasiidi ja bensiili tsüklokondensatsioon.....	23
3.4. 3-Haliid-1,2,4-triasiini süntees	23
3.5. Ligandide ¹ H TMR tiitrimine La(NO ₃) ₃ -ga.....	24
3.6. La ³⁺ ja Lu ³⁺ <i>N</i> -donoorsete ligandide komplekside valmistamine.....	26
3.7. TMR tiitrimisteks sobiva solvendi sõelumine	27
4. Tulemused ja arutelu	28
4.1. Ligandide süntees	28
4.2. Komplekside moodustamised.....	29
4.3. ¹ H TMR Tiitrimised.....	30
5. Kokkuvõte	32
6. Summary.....	33
7. Kasutatud kirjandus	34

Kasutatud lühendid

Ac	Atsetüül
ACN	Atsetonitril
Alk	Alküül
An	Aktinoid
Ar	Arüül
BBPyPhen	2,9-Bis-(6'-bipüridinüül)-1,10-fenantroliin
BPyPhen	2,9-Bis-(3'-püridinüül)-1,10-fenantroliin
BPyriPhen	2,9-Bis-(5'-pürimidinüül)-1,10-fenantroliin
BTBP	Bistriasinüülbipüridiin
BTP	Bitriasinüülpüridiini
BTPhen	2,9-Bis-1,2,4-triasin-3-üül-1,10-fenantroliin
But	Butüül
C2-BTBP	6,6'-Bis-(5,6-dietüül-1,2,4-triasin-3-üül)-2,2'-bipüridiin
C4mim	1-Butüül-3-metüülimidasoolium
C5-BTBP	6,6'-Bis-(5,6-dipentüül-1,2,4-triasin-3-üül)-2,2'-bipüridiin
CA-BTP	2,6-Bis-(5,6,7,8,-tetrahüdro-5,9,9-trimetüül-5,8-metanobenso-1,2,4-triasin-3-üül)püridiin
CMPO	<i>N,N</i> -Diisobutüülkarbamoülmütüül-(oktüül)-fenüülfosfiinoksiid
Cy	Tsüklo
CyMe ₄ -BTBP	6,6'-Bis-(5,5,8,8-tetrametüül-5,6,7,8-tetrahüdrobenso-1,2,4-triasin-3-üül)-2,2'-bipüridiin
CyMe ₄ -BTP	2,6-Bis-(5,5,8,8-tetrametüül-5,6,7,8-tetrahüdrobenso-1,2,4-triasin-3-üül)-püridiin
CyMe ₄ -BTPhen	2,9-Bis-(5,5,8,8-tetrametüül-5,6,7,8-tetrahüdrobenso-1,2,4-triasin-3-üül)-1,10-fenantroliin
D2EHP	Di-(2-etüülheksüül)fosforhape
DAPhen	Diamiid-1,10-fenantroliin
DIAMEX	Diamiididega ekstraktsioon
DMDOHEM	<i>N,N'</i> -dimetüül- <i>N,N'</i> -dioktüül-2-(-2-heksüloksüetüül)-maloonamiid
DMF	<i>N,N</i> -Dimetüülformamiid
DMSO	Dimetüülsulfoksiid
Et	Etüül

J	Lõhestumiskonstant
LC	Vedelik kromatograafia
Ln	Lantanoidid
<i>m</i> -CPBA	<i>meta</i> -Kloroperoksübensoüülhape
Me	Metüül
MS	Massispektromeetria
NCS	<i>N</i> -Klorosuktsiinimiid
NMP	<i>N</i> -Metüülpürrolidoon
Ph	Fenüül
Ph-BTPhen	2,9-Bis-(5',6'-difenüül-1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliin
Pr	Propüül
PUREX	Plutooniumi ja uraani redoks ekstraktsioon
SANEX	Selektiivne aktiniidne ekstraktsioon
TBP	Tributüülfosfaat
Tf	Trifüül
TFA	Trifluoroetaanhape
TLC	Planaarkromatograafia
TMR	Tuumamagnetresonantsspektroskoopia
TMS	Trimetüülsilaan
TODGA	<i>N,N,N,N</i> -Tetraoktüüldiglükoolamiid
Tol	Tolüül
TPTZ	2,4,6-Tri-(2-püridüül)-1,3,5-triasiin
TRUEX	Transuraanide ekstraktsioon
UV-Vis	Ultraviolet ja nähtav valgus

1. Sissejuhatus

Tänapäeval on haruldased muldmetallid laialdases kasutuses, neid elemente kasutatakse elektroonikatööstuses eelkõige nende eriliste omaduste poolest.[1]

Sarnaste omaduste tõttu esinevad lantanoidid (Ln) ja aktinoidid (An) maakides tavaliselt koos. Samal põhjusel on nende eraldamine üksteisest keeruline. *O*-Donoorseid ligande, mis suudavad moodustada komplekse nende metallidega, on kasutatud radioaktiivsete elementide eemaldamiseks nii metalli tööstuses kui ka tuumaenergia jäätmete puhastamisel. Peamiselt saab nende abil uraani ja plutooniumi muust jäägist eraldada. Sellele järgneb jäätmete puhastamine lantanoididest ja aktinoididest ning seejärel nende omavaheline eraldamine kasutades *N*-donoorseid ligande.[2,3]

N-Donoorseid ligande on uuritud 1980. aastast. Esimesed ligandid olid püridiinil baseeruvad, kuid enamus nendest ei sobinud tööstuslikuks kasutamiseks, kuna lagunesid radiolüütiliselt. Edasisel arendusel võeti kasutusele bipüridiin sisaldavad ühendid, mille omadused olid paremad võrreldes esimese põlvkonna ligandidega, kuid ka neil esines puudusi. Järgmise etapina võeti kasutusele 1,10-fenantroliinil põhinevad ühendid, millel on komplekseerumiseks fikseeritud struktuur. Nende ligandide komplekseerumis võime oli areng bipüridiine ees.[4]

Käesoleva töö eesmärgiks on sünteesida seeria 2,9-asendatud-1,10-fenantroliine, kasutades kahe-etapilist stanüleerimist ja Stille'i ristsidestusmeetodit solvendivabas keskkonnas, ühe-etapilist Stille'i ristsidestust ning aminohüdrasiidi tsüklokondensatsiooni diketooniga. Saadud ligandidega moodustatakse Ln(III) komplekse, mis on aluseks kompleksi moodustamisvõime ja komplekside struktuuride uurimiseks.

2. Kirjanduse ülevaade

Lantanoidid ja aktinoidid on maakoores laialt levinud, kuid neil puuduvad suured maardlad. Leviala on jaotunud ühtlaselt üle terve maakera, mistõttu on lantanoidide ja aktinoidide kaevandamine raskendatud.[5] Viimase kümne aasta jooksul on nende nõudlus turul suurenenud. Tänapäeval on haruldastel muldmetallidel oluline roll roheliste tehnoloogiate ja kõrgtehnoloogiliste seadmete arendamisel, mistõttu on metallid vajalikud puhtal kujul.[1] Lantanoidide kasutusala on väga lai: lantaan ja tseerium on pea asendamatud katalüsaatorid naftast kütuse toomisel, neodüüm ning samaarium leiavad kasutust tugevates magnetites jpm.[6] Põhiliseks kitsaskohaks haruldaste muldmetallide, mille hulka lisaks lantanoididele kuuluvad ka skandium ja ütrium, tootmisel, on füüsikaliselt ja keemiliselt väga sarnaste elementide eraldamine üksteisest. Lisaks tootmisele oleks tarvis *f*-grupi elemente eraldada ka radioaktiivsetest jäätmetest, sest tuumakütuste jääkide peamiseks pikaajalise radioaktiivsuse põhjustajateks on uraanile järgnevad aktinoidid. Elemendid nagu neptuunium, ameriitsium ja kuurium annavad suure panuse tuumajäätmete radioaktiivsusele, olgugi et nende sisaldus on väga madal.[4]

Haruldaste muldmetallide omavahelise eraldamise keerukus põhjustab probleeme nii metallitööstuses kui ka tuumajäätme ümbertöötlemisel, sest puuduvad efektiivsed meetodid. Kuna haruldased muldmetallid on keemiliste omaduste poolest väga sarnased, on selektiivne eraldamine raskendatud.[7] Tuumajäätmete töötlemisel on kasutusele võetud PUREX protsess, millele järgnevad erinevad puhastusmeetodid, mida saaks rakendada ka metallitööstuses.[8]

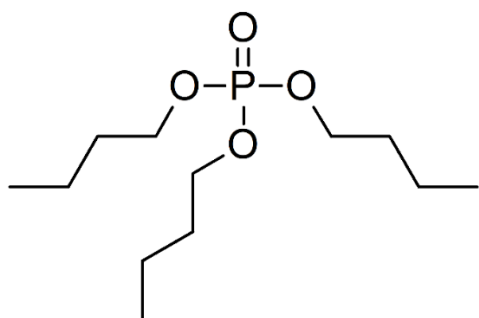
2.1. Lantanoidide ja aktinoidide eraldamine

2.1.1. PUREX ja SANEX protsessid

PUREX (*Plutonium and Uranium redox Extraction*) protsess on tuumajäätmete esimene puhastusetapp, mille käigus vabanetakse uraanist ja plutooniumist. Kuna uraan moodustab jäätmetest suurima osa, väheneb protsessi tulemusena jäätmekogus oluliselt. Lisaks väheneb plutooniumi eraldamisega jäätmete radioaktiivse lagunemise aeg ~ 30 korda (3×10^5 aastalt 9×10^3 aastani).[9] Selle meetodi väljatöötamist alustati 1949. aastal USA-s Oak Ridge'i laboratooriumis ja on alates 1950. aastast siiani kasutusel.[10,11]

Kasutatud kütusevardad eraldavad pikalt kuumust, mistõttu vajavad need enne töötlust jahutamist. Jahtunud vardad lahustatakse lämmastikhappes, mille tulemusena saadakse

peamiselt $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ja $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ segu. Eraldamine muudest laguproduktidest käib vedelik-vedelik ekstraktsiooni kaudu. Orgaanilise faasina kasutakse tributüülfosfaati (TBP, Skeem 1), kuid suure viskoossuse tõttu ei saa TBP-d kasutada puhtal kujul. Selle lahjendamiseks on vaja karmidele tingimustele vastupidavaid solvente nagu petrooleum, tetraklorometaan või pikkade süsivesinikahelatega alkaanid. Lahuseid kasutatakse kontsentratsioonide vahemikus 20 – 30%. TBP on inertne, väga vastupidav kiirgusele ja kuumusele, lisaks on piisavalt selektiivne uraani ja plutooniumi suhtes. TBP moodustab nendega U^{6+} ja Pu^{4+} komplekse, mis eralduvad orgaanilisse faasi kui ülejäänud elementide soolad jäävad veekihti.[2,12]



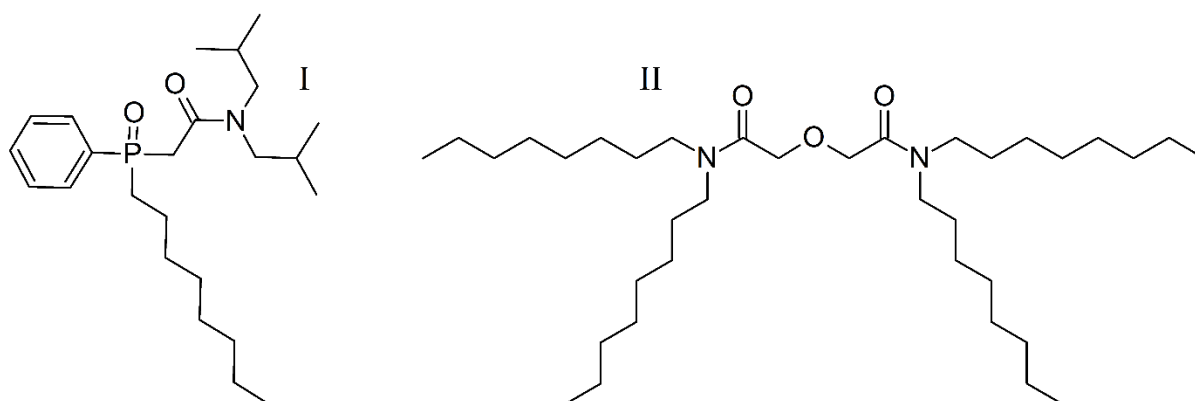
Skeem 1. TBP

Teises etapis redutseeritakse Pu^{4+} Pu^{3+} -ks, mis ei ole enam võimeline moodustama stabiilseid komplekse TBP-ga ja on seetõttu eraldatav veefaasiga. Redutseerijana kasutatakse raudsulfamaati, mis toimib väga kiiresti, kuid vajab kasutamist suures liias. Selle asenduseks on katsetatud hüdrasiiniga stabiliseeritud uraan(IV)nitraati, mis redutseerib Pu^{4+} Pu^{3+} -ks ning reaktsiooni käigus oksüdeerub U^{6+} -ks. Hüdrasiin on vajalik nitritiooni lagundamiseks, et vältida Pu^{3+} oksüdeerumist tagasi Pu^{4+} . PUREX-ile järgnevate protsesside põhimõtted on samad, kuid kasutatakse komplekseerijatena erinevaid ühendeid.[2,12,13]

Ülejäänud elementide eraldamine jäätmetest on samuti oluline, kuna osa aktinoididest on pikaajalise radioaktiivsuse põhjustajaks, kuigi nende hulk jäätmetes on algselt umbes 0,1%. [9] Radioaktiivsetest isotoopidest vabanemiseks kiiritatakse neid neutronitega saades võimalikult püsivad isotoobid. Lantanoidide eraldamine on väga oluline nende rohkuse tõttu võrreldes aktinoididega ja lisaks suuremale tuuma võimele neutroneid püüda.[9,14]

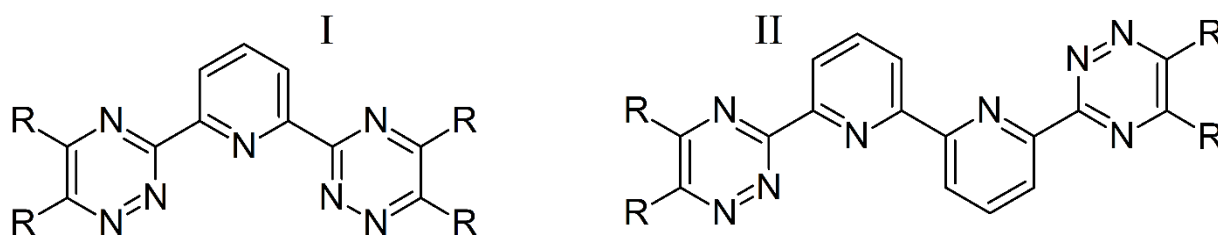
Madalama oksüdatsiooniastme tõttu ei moodusta alles jäänud lantanoidid ja aktinoidid TBP-ga püsivaid komplekse, mistõttu on nende eraldamiseks vaja teisi ligande.[12] Elementide eraldamiseks on kasutusel jäigad *O*-doonorid, näiteks TRUEX (*Trans Uranium Extraction*) ja DIAMEX (*Diamide Extraction*) protsessides, või pehmed *N*- ja *S*-doonorid, näiteks SANEX (*Selective Actinide Extraction*) protsessis. TRUEX ja DIAMEX protsesside käigus eraldatakse

Ln(III) ja An(III) koos. USA-s kasutusel oleva TRUEX protsessi lähteühendiks on oktüül-(fenüül)-*N,N*-diisobutüülmetüülkarbamooülfosfiinoksiid (CMPO, Skeem 2), mida on palju uuritud ja annab häid tulemusi. DIAMEX on Euroopas samal eesmärgil kasutatav protsess, kuid kasutab peamiselt *O*- ja *N*-donoorseid ligande. Baasligandiks on võetud maloonamiidi derivaadid, kuid on leitud, et *N,N,N',N'*-tetraoktüüldiglükoolamiid (TODGA, Skeem 2) annab paremaid tulemusi. DIAMEX-i ühendite eelis seisneb nende lihtsamas sünteesis ja koostises, milleks on *C*, *H*, *O*, *N* sisaldavad molekulid, see on oluline, et põletamisel ei tekiks tahkeid jääke ega mürgiseid gaase. DIAMEX ja TRUEX protsessidele järgneb keerulisem Ln ja An omavahel selektiivselt eraldav etapp.[8,9,15–18]



Skeem 2. CMPO (I) ja TODGA (II)

SANEX protsess kasutab samuti pehmeid *N*-doonoreid lantanoidide eraldamiseks. Esmalt kasutatud 2,6-bistriasinüülpüridiinid (Skeem 3) lagunesid nii kiirguse kui ka lämmastikhappe toimel. Neile järgnesid 6,6'-bistriasinüül-2,2'-bipüridiinid (Skeem 3), mis on hetkel standardiks uute ligandide arendamisel. Bipüridiinid on happe ja kiirguse suhtes palju vastupidavamad kui püridiinil põhinevad ligandid, kuid nende probleemiks on aeglane ekstraktsiooni kineetika, mistõttu on nende kasutamisel vaja faasiülekanne abiühendeid. Paralleelselt bipüridiinidele on arendamist leidnud ka 1,10-fenantroliini derivaadid, mis esmapilgul võimaldavad saavutada kiiremat faaside vahelist tasakaalu.[11,19]

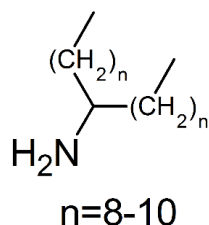


Skeem 3. 2,6-Bistriasinüülpüridiinid (I) ja 6,6'-bistriasinüül-2,2'-bipüridiinid (II)

2.1.2. Haruldaste muldmetallide eraldamine maagist

Suurim haruldaste muldmetallide maardla Bayan Obo asub Hiinas ja sealsest maagist toodetakse rohkem kui 70% kogu Hiina toodangust, mis on ligikaudu 60% kogu maailma toodangust. Rikastatud maak koosneb 50 – 60% ulatuses haruldastest muldmetallidest, kuid lisaks sisaldab väikestes hulkades ka tooriumi ja uraani. Peamine metallide eraldamine käib väljasadestusmeetodiga, kus maaki kuumutatakse väävelhappes üle 500 °C. Selle käigus tekivad haruldaste muldmetallide sulfaadid ja maagis olnud fosfaat reageerib $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ -ga ning väävelhappega andes toorium(VI)pürofosfaadi, mis sadeneb välja ka väga happelistes tingimustes. Edasisel sadestamisel saadakse lahti ka teistest lisanditest. Vähendamaks riske loodusele on selle meetodi kõrvale hakatud kasutama alternatiivseid tehnoloogiaid, kus uraan ja toorium eraldatakse teistest metallidest vedelik-vedelik ekstraktsiooniga.[20]

Uraani ja tooriumi eraldamiseks teistest haruldastest muldmetallidest on uuritud mitmeid meetodeid ning väga head tulemused on saadud vedelik-vedelik ekstraktsiooniga kasutades orgaanilises faasis mõnda metalle komplekseerivaid ligande. Li ja teised leidsid oma uuringus, et primaarset amiini sisaldavad ligandid nagu N_{1923} (Skeem 4) on efektiivsed tooriumi eraldamises.[21] Teisest uuringus leiti, et tertsiaarsed amiinid on uraani suhtes mingilmääral selektiivsed. Lisaks amiinidele on kasutuses ka TBP, amiidsed ja karboksüülhappel põhinevad ligandid. Puhastatud metallide segust on võimalik eraldada lantanoidid omavahel.[20–22]



Skeem 4. N_{1923}

Üksikute metallide saamiseks eraldatakse kerged metallid (La-Nd) rasketest kasutades bis-(2-etüülheksüül)-fosforhapet (D2EHPA), mis seob tugevamalt raskemaid metalle (Pm-Lu). Eraldamine käib madala pH juures ja sellele järgneb raskete metallide viimine sulfaadi lahusest kloriidi lahusesse, kust saab eraldada puhast ütriumi mono-2-etüülheksüülestriga ja nitraadi lahusest saab eraldada teisi haruldasi muldmetalle.[20,23]

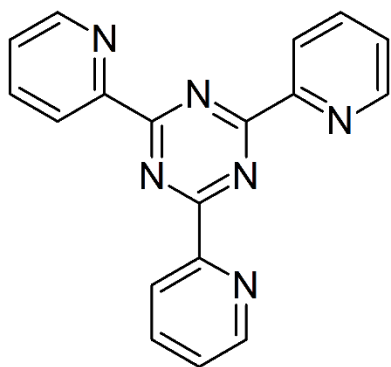
2.2. *N*-Donoorsed ligandid

Pehme-jääkade hapete-aluste teooria järgi kuuluvad Ln(III) ja An(III) jääkade Lewise hapete hulka, kuna tegu on väikeste osakestega, millel on suur laeng ja mis polariseeruvad vähe. Seetõttu on nende seostumine jääkade alustega, nagu *O*-donoorsed ligandid, väga hea, kuid puudub selektiivsus. Suurim selektiivsus on *S*-donoorsetel ligandidel ja *N*-donoorsed ligandid jäävad *O*- ja *S*-donoorsete ligandide vahele.[3,4,24]

Pehme *N*- ja *S*-doonorite puhul ei ole seondumine nii tugev kui *O*-doonorite puhul, mis on vajalik metalli katiooni eraldamiseks ligandilt. Lisaks on täheldatud An(III) katioonide tugevamat seondumist *N*-doonoritega, mis tuleb kovalentsmast sidemest metalli ja ligandi vahel. Sellise eripära tõttu on võimalik lantanoidid eraldada aktinoididest. Lämmastikku sisaldavad ligandid on eelistatud väävliühendite ees, kuna jääkide põletamisel tekkivad ühendid on loodusele paremini vastuvõetavad.[25]

2.2.1. Bistriasinüülpüridiinid ja bistriasinüülbipüridiinid

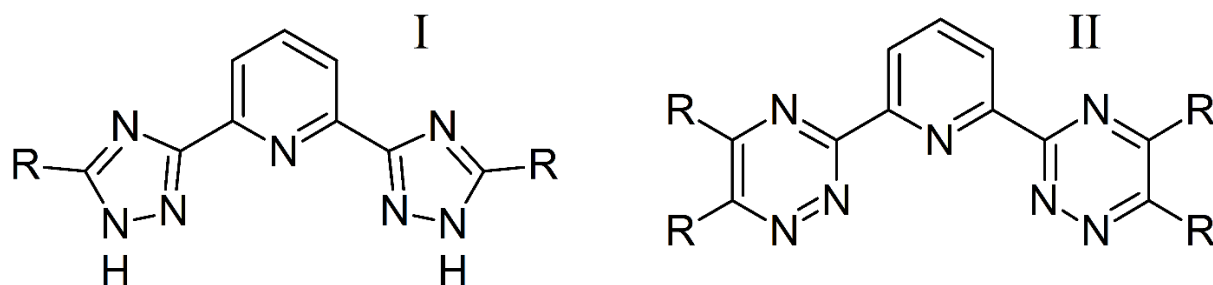
Esimene efektiivne *N*-donoorne ligand aktinoidide ja lantanoidide komplekseerimiseks oli 2,4,6-tri-(2-püridüül)-1,3,5-triasiin (TPTZ, Skeem 5), mida katsetati 1980. algul koos 2-bromodekaanhappega Am³⁺ ja Eu³⁺ eraldamiseks. Sellest sai alguse *N*-donoorsete ligandide arendamine.[4]



Skeem 5. TPTZ

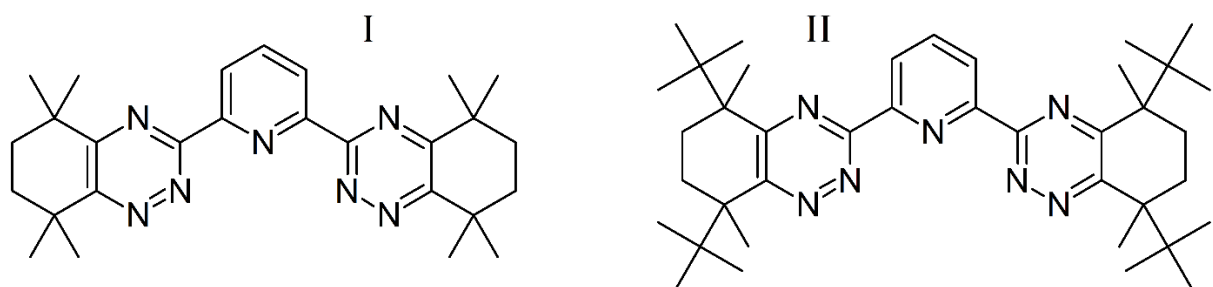
TPTZ põhjal arendati välja püridiinil põhinevad ligandid. Kolarik ja teised kasutasid Am³⁺ ja Eu³⁺ eraldamiseks bistriasolüülpüridiine (Skeem 6) ja bistriasinüülpüridiine (BTP, Skeem 6).[26] Selleks valmistati seeria 2,6-bis-(5-asendatud)-1,2,4-triasolüülpüridiine ja 2,6-bis-(5,6-diasendatud)-1,2,4-triasinüülpüridiine, kus asendusrühmadeks olid lühemad alküülahelad ja lihtsamad arüülrühmad. Tulemused näitasid, et kõrvalahelad mängivad olulist rolli ligandide

lahustumisel ja nende efektiivsusel. Näiteks 2,6-bis-(5-fenüül)-1,2,4-triasolüülpüridiini lahustumine orgaanilistes solventides oli nii madal, et sellega ei olnud võimalik teostada uuringuid. Lisaks oli 2,6-bis-(5-butüül)-1,2,4-triasolüülpüridiin efektiivsem metüülderivaadist. Triasinüülpüridiini derivaadid olid edasiseks kasutamiseks parem lahendus, kuna ei vajanud aniooni allikat ehk suutsid moodustada komplekse nitraatioonidega ja olid püsivamad kontsentreeritumates HNO_3 lahustes.[4,26]



Skeem 6. Bistriazinolüülpüridiin (I) ja BTP (II)

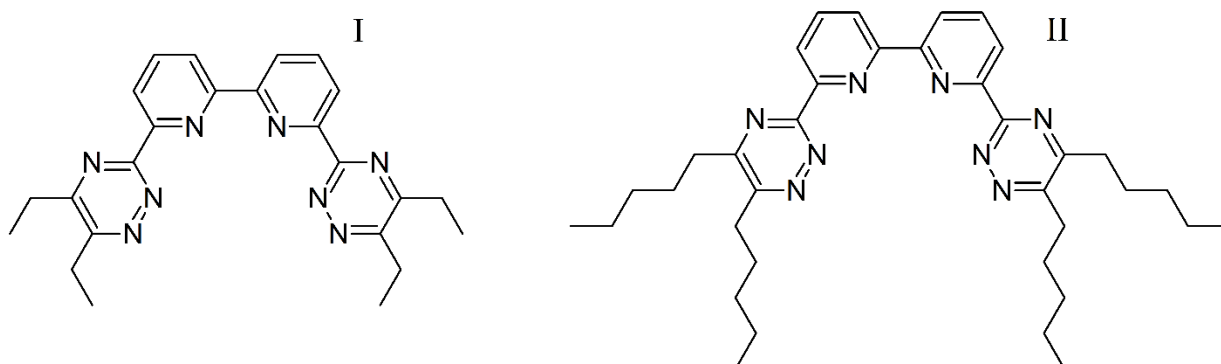
Kolarik ja teiste poolt valmistatud BTP-d olid esimesed ligandid, millega oli võimalik eraldada An(III) Ln(III) -st kuni 1 M HNO_3 lahusest. Samas kõrgema lämmastikhape kontsentratsiooni juures muutusid ligandid ebapüsivateks ja samuti lagunesid need kiirituse toimel. Seetõttu arendati BTP-sid edasi, et parandada nende stabiilsust. Arendustöö tulemusena töötati välja 2,6-bis-(5,5,8,8-tetrametüül-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-1,2,4-triazin-3-üül)-püridiin (CyMe₄-BTP, Skeem 7), kuid see seondus An(III) ioonidega liiga tugevalt ja komplekside lagundamine osutus keerukaks. BTP-dest kõige paremaid tulemusi andis CA-BTP (Skeem 7), mille arendamisel võeti arvesse CyMe₄-BTP kitsaskohad. CA-BTP ekstraheerimiskineetika oli 10 korda kiirem ja lahustuvus orgaanilistes solventides 10 korda parem.[4]



Skeem 7. CyMe₄-BTP (I) ja CA-BTP (II)

Järgmine samm ligandide arendamisel oli leida BTP-le sarnane doonor, mis oleks neljahambaline. Nelja doonoriga ligandide arendamise eesmärk oli saada 2:1 kompleksid 3:1 asemel, mille tulemusena oleks väiksem erinevus faaside vahelisel ülekandel, kui ligand peaks

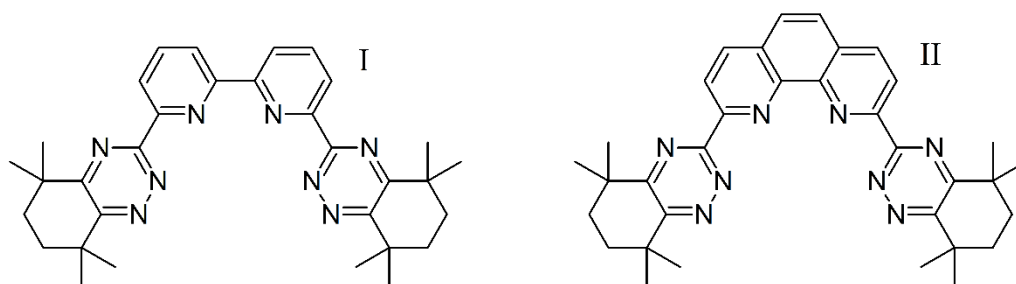
lagunema kiirguse toimetel. Esimene bipüridiiniil põhinev ligand oli C2-BTBP (Skeem 8), mis võrreldes BTP analoogidega oli kordades efektiivsem, kuid lahustuvus orgaanilises faasis oli madal, mistõttu katsetati pikemaid alküülahelaid.[4,27]



Skeem 8. C2-BTBP (I) ja C5-BTBP (II)

C5-BTBP (Skeem 8) oli edasiarendus C2-BTBP-st, kus etüülahelad olid vahetatud pentüülide vastu. Uus ligand ei moodustanud enam ka nii tugevaid komplekse, et tekiks probleeme metalli katiooni eraldamisega ligandilt. Am^{3+} eraldamine kergematest Ln(III) oli efektiivne ja kiire, kuid vajas õiget orgaanilise faasi solventi, kuna selgus, et lahusti mõjutab tugevalt metallide eraldamist. Parimaks lahustiks osutus tsükloheksanoon, mis kiirendas sidumiskineetikat, kuid ei muutnud eralduskoefitsienti. C5-BTBP peamisteks probleemideks olid aeglane kompleksi lõhkumine ja ligandi lagunemine radiolüütiliselt.[28–30]

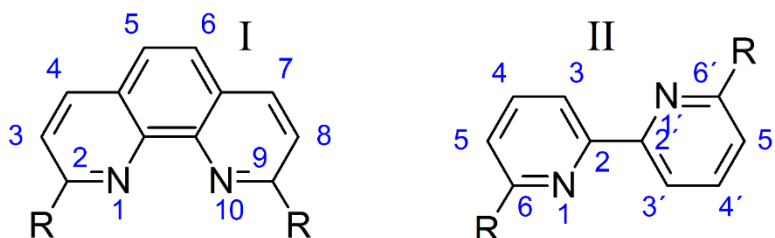
CyMe₄-BTP oli teada parema radiolüütilise vastupidavuse pärast, seetõttu valmistati selle BTBP analoog CyMe₄-BTBP (Skeem 9), mis osutus samuti vastupidavamaks. CyMe₄-BTBP selektiivsus on sarnane teistele BTBP-dele, kuid faaside tasakaalu saavutamine on aeganõudev ja ei ole suures skaalas mõistlik. Tasakaalu saavutamise kiirendamiseks on ligandi lahusele lisatud *N,N'*-dimetüül-*N,N'*-dioktüül-2-(2-heksüüloksüetüül)-maloonamiidi (DMDOHEM), mis vähendab omakorda selektiivsust. Lisaks sellele on probleemideks ligandi halb lahustuvus, mis jääb 10 - 20 mmol/l vahele, ning võime eraldada ainult väikest kogust metalli korraga.[4,31]



Skeem 9. CyMe₄-BTBP (I) ja CyMe₄-BTPhen (II)

2.2.2. 1,10-Fenantroliinil põhinevad ligandid

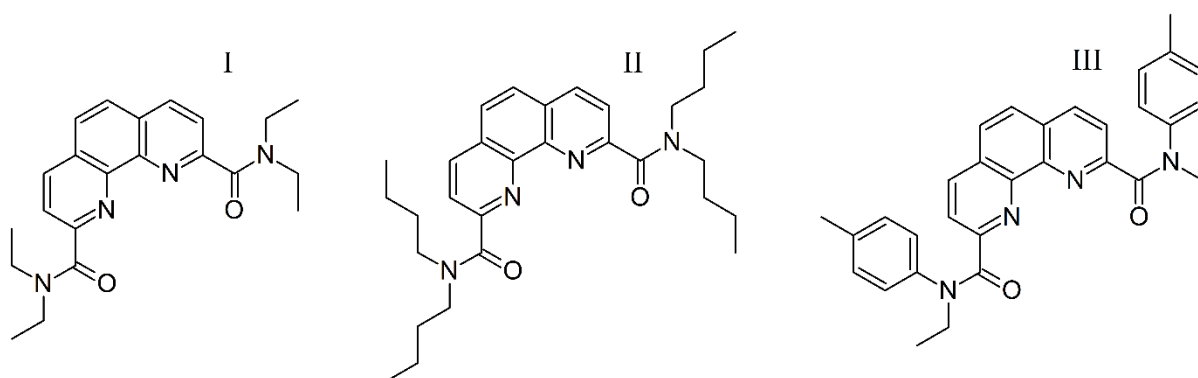
CyMe₄-BTBP on praegu võetud referentsühendiks, kuna laboratoorsetel katsetustel on see näidanud kõige paremaid tulemusi, kui kasutada faasiülekanne kiirendajat. Uuemad ligandid põhinevad 1,10-fenantroliinil (Skeem 10), millel on juba sobiv geomeetria kompleksi moodustumiseks. Bipüridiiniide (Skeem 10) puuduseks on nende lineaarne olek lahustes. See on energeetiliselt soodsam, kuid komplekseerumisel on vaja ületada rotatsiooni energia barjäär. CyMe₄-BTPhen (Skeem 9) on näidanud paremaid tulemusi nii metalli ionide eraldamises kui kompleksi lagundamises. Dipooli tõttu on 1,10-fenantroliinid suuremas hulgas faaside piirpinnal, mis muudab ionide eraldamist kiiremaks. Lisaks on 1,10-fenantroliinil derivaatide kompleksid termodünaamiliselt stabiilsemad, mistõttu on hakatud suurt huvi tundma 1,10-fenantroliinil põhinevate ligandide arendamise vastu.[32,33]



Skeem 10. 2,9-Bisasendatud-1,10-fenantroliin (I) ja 6,6'-bisasendatud-2,2'-bipüridiiniid (II)

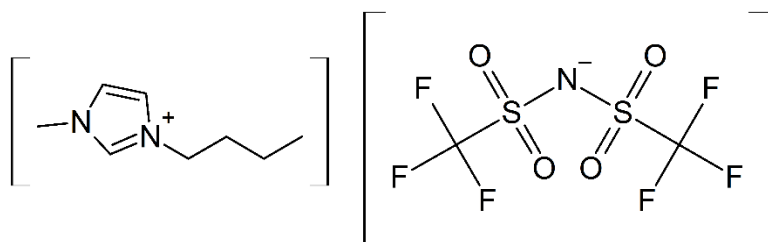
1,10-Fenantroliini võime moodustada komplekse on teada juba ammu. 1940.-1950. a kasutati 1,10-fenantroliini derivaate peamiselt raua, vase, koobalti ja molübdeeni määramiseks fotomeetriliselt ja leiti, et vedelik-vedelik ekstraktsiooniga on võimalik neid metalle eraldada. Smith ja teised uurisid 2,9-dimetüül-1,10-fenantroliini võimet eraldada vaske rauast.[34] Vesilahuses valmistati raua ja vase soolad ning raua maskeerimiseks oli vajalik sidrunhape. Ligandi lisades tekkis oranž värvus vase kompleksist, mida oli võimalik eraldada heksanooliga ekstraheerimise teel.[34,35]

Asendusrühmad on aja möödudes muutunud keerulisemateks ja kasutusala on laienenud ka *f*-bloki metallidele. Alifaatsete rühmade kõrval on hakatud kasutama heteroaromaatseid rühmasid, mis annavad rohkem doonor-tsentreid. Lisaks on sünteesitud ligande, mis sisaldavad *O*-doonorseid rühmi ja *N*-doonorseid rühmi. Pehmed *N*-doonoorsed rühmad seovad paremini raskemaid aktinoide ja *O*-doonoorsed kergemaid, nende liitmisel saadi amiidasendatud ligandid, mis arvutuslikult suutsid aktinoidide rühm elemente selektiivselt eraldada lantanoididest. Sellisteks ligandideks on näiteks *N,N'*-dietüül-*N,N'*-dietüül-2,9-diamiid-1,10-fenantroliin (Et-Et-DAPhen), *N,N'*-dibutüül-*N,N'*-dibutüül-2,9-diamiid-1,10-fenantroliin (But-But-DAPhen) ja *N,N'*-ditolüül-*N,N'*-dietüül-2,9-diamiid-1,10-fenantroliin (Et-Tol-DAPhen) (Skeem 11).[36,37]



Skeem 11. Et-Et-DAPhen (I), But-But-DAPhen (II) ja Et-Tol-DAPhen (III)

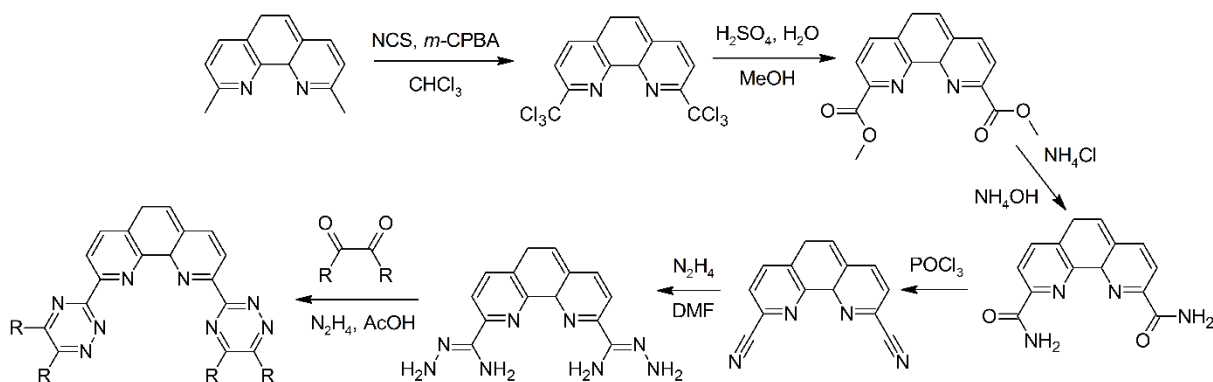
Väga palju on uuritud 2,9-bis-(5',6'-diasendatudtriasiinüül)-1,10-fenantroliine. Williams ja teised uurisid 2,9-bis-(5',6'-dimetüültriasinüül)-1,10-fenantroliini Am^{3+} ja Eu^{3+} eraldusvõimet kolmes erinevas solvendis - kloroformis, trifluorometüülfenüülsulfoonis ja ioonses vedelikus $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (Skeem 12).[38] Kloroformis tehtud katsetel ei saavutatud efektiivset komplekside eraldumist faaside vahel ja trifluorometüülfenüülsulfoonis toimus kompleksi sadenemine, mis uuringu jaoks oli ebasoodne, kuid võiks leida kasutust selektiivsel sadestamisel. Parima tulemuse andis $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, millega saadi parim teada olev lahutusfaktor kõikidest triasiin ligandidest, see ületas järgmist 2,5 kordselt. Probleemiks Me-BTPhen puhul on solvendi valik, kuna tööstuses kasutusel olevad solvendid ei ole sobivad ja meetodile sobilikeks lahustiteks oleksid fluoritud solvendid.[38] Parema lahustuvuse saavutamiseks on metüülrühmad asendatud fenüülidega ja lisaks parandavad lahustuvust ka asendused fenüülrühmas. Ph-BTPhen derivaadid on hea eraldusvõimega ja nende lahustuvus mittepolaarsetes lahustites on parem kui paljudel BTPhenidel, kuid $\text{CyMe}_4\text{-BTPhen}$ (Skeem 9) on mõlemas aspektis eelistatum.[39]



Skeem 12. [C₄mim][NTf₂]

2.2.3. 1,10-Fenantroliinide süntees

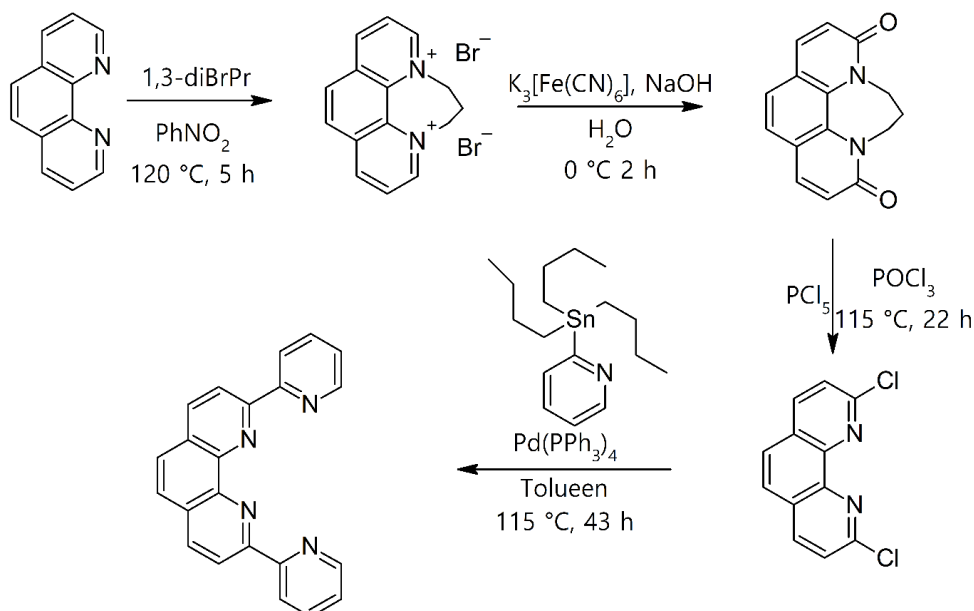
1,10-Fenantroliinil põhinevatel ligandide sünteesimisel on kirjeldatud kaks peamist sünteesiteed. Esimene meetod on sobilik triasiinüül ligandide valmistamiseks. Lähteaineks sobiks 2,9-dimetüül-1,10-fenantroliin, millest *N*-klorosuktsiinimiidi ja *m*-CPBA-ga saadakse 2,9-bis-(triklorometüül)-1,10-fenantroliin. Sellele järgnevalt töödeldakse metüülestri saamiseks triklorometüül-derivaati väävelhappe ja metanooliga ja järgmise etapiga muudatakse ester amiidiks. Amiid redutseeritakse POCl₃-ga nitriliks ja hüdrasiini lisamisel tekib 2,9-bis-(karbohüdrasoonamiid)-1,10-fenantroliin, millest saab vastava diketooniga kondenseerimisel 2,9-bis-(5',6'-diasendatudtriasinüül)-1,10-fenantroliine (Skeem 13).[19]



Skeem 13. 2,9-Bis(5',6'-diasendatudtriasinüül)-1,10-fenantroliini sünteesirada

Alternatiivne publitseeritud meetod 2,9-bisheteroarüül-1,10-fenantroliinide sünteesiks kasutab 2,9-dikloro-1,10-fenantroliini, millest saab läbi ristsidestusreaktsiooni vastavad derivaadid. Alustades 1,10-fenantroliinist on vaja teises ja üheksandas positsioonis olevad süsinikud oksüdeerida. Selleks kaitstakse *N*-terminalid 1,3-dibromopropüülga ning seejärel oksüdeeritakse K₃[Fe(CN)₆]-ga aluselises keskkonnas. PCl₅ ja POCl₃ kuumutamisel saab diketoonist dikloriidi, millega on võimalik läbi viia Stille'i ristsidestusreaktsiooni (vt 2.3.3)

kasutades arüülstanüülühendit (Skeem 14).[40] Käesoleval momendil on 2,9-dikloro-1-10-fenantroliin kommertsiaalselt saadaval, mistõttu pole sünteesi asendamata 1,10-fenantroliinist enam otstarbekas alustada.



Skeem 14. 2,9-Bisasendatud-1,10-fenantroliini sünteesirada

2.3. C-C Sidestusreaktsioonid

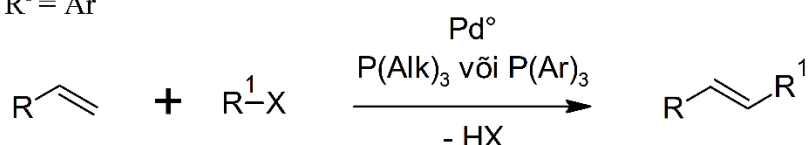
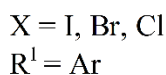
C-C Sidestusreaktsioonid on orgaanilises keemias väga olulised ja areng metall-katalüütilistes reaktsioonides on parandanud nende efektiivsust. Pallaadiumkatalüsaatoreid kasutavad sidestusreaktsioonid on ühed kõige efektiivseimaid C-C sideme moodustamise võimalusi. Need võimaldavad valmistada keerulisi struktuure, mida varasemalt polnud võimalik või vajas mitme etapilist sünteesi.[41] Järgnevatel lõikudes (vt 2.3.1-2.3.3) on lühike ülevaade kolmest laialt levinud C-C ristsidestusreaktsioonist, mis põhinevad Pd katalüsaatoritel.

2.3.1. Hecki reaktsioon

Hecki reaktsioon, mis on saanud nime USA teadlase H.F. Hecki järgi, võimaldab asendada aktiveeritud alkeeni vinüülse vesiniku arüülrühmaga, kasutades selleks arüülhaliidi.[42] See toimub aluselises keskkonnas pallaadiumkatalüsaatoriga. Üheks levinud pallaadiumi allikaks on Pd(OAc)₂, kuid Pd(II) pole nii aktiivne katalüsaator kui Pd(0), mistõttu lisatakse reaktsioonisegule triarüül- või trialküülfosfiine. Arüülhaliididest on kasutusel jodo- ja bromüühendid, mis on kõige reaktsioonivõimelisemad.[43]

Tingimused on sobilikud paljudele funktsionaalrühmadele nii arüülhaliidis kui ka alkeenis. Asendustel arüülühendis pole suunavat mõju ja seundumine toimub alati haliidiga seotud süsiniku juures. Alkeeniga seundumisel mängib suurt rolli steeriline takistus, mistõttu toimub seundumine vähem asendatud süsinikuga ning saadakse eelistatult *trans*-kaksiksidemega produkt.[43]

Pallaadiumi vajalik kogus on 1 mol% haliidühendist. Fosfiiniga seotud Pd(0) liitub oksüdatiivselt süsinik-haliid sidemele. Moodustunud kompleksis asendab alkeen ühe fosfiin-ligandi kasutades oma π -elektrone. Sellele järgneb arüülrühma ümberasetumine alkeeni vähem asendatud süsinikule. Produkt tekib Pd-kompleksi elimineerimisel, mis regenereerub aluskatalüütiliselt aktiivseks Pd(0) ühendiks (Skeem 15).[43]

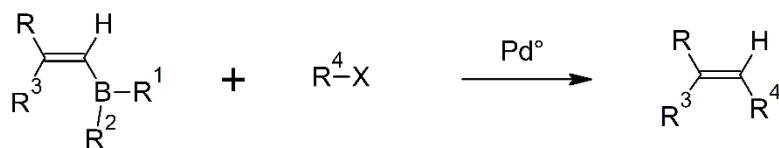


Skeem 15. Hecki ristsidestusreaktsiooni üldskeem

2.3.2. Suzuki sidestusreaktsioon

Suzuki sidestusreaktsioon on väga mitmekülgne ja laialdaselt kasutuses olev meetod süsinik-süsinik sideme moodustamiseks,[44] mille eest sai A. Suzuki 2010. aastal koos H.F. Hecki ja E. Negishiga Nobeli preemia keemias.[45] Sidestus toimub boororgaanilise ühendi ja arüül-, alkenüül- või alünüülhaliidi vahel katalüsaatori toimel aluselises keskkonnas. Booriühendite kasutamise eeliseks on nende stabiilsus ja lisaks on need kommertsiaalselt kättesaadavad. Katalüsaatoriks on peamiselt Pd(0) kompleksid, mis valmistatakse *in situ*. Tekkinud kompleks liitub oksüdatiivselt süsinik-haliid sidemele moodustades uue kompleksi, mis alkoksürühmaga reageerides annab nukleofiilsete omadustega pallaadiumalkoksükompleksi. Boororgaanilised ühendid vabastavad kompleksist alkoksürühma ja tekkiv diarüülkompleks laguneb redutseeriva elimineerimise käigus andes produkti ning vabaneb Pd(0) (Skeem 16).[46]

X = I, Br, Cl
 R^1, R^2, R^3, R = Alk, Ar



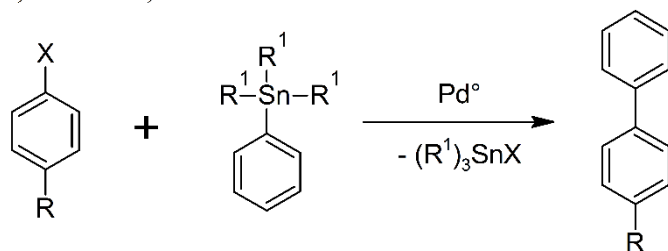
Skeem 16. Suzuki sidestusreaktsiooni üldskeem

2.3.3. Stille'i sidestusreaktsioon

Stille'i sidestusreaktsiooni peetakse mitmekülgsemaks meetodiks, kuna reaktsiooni tingimused sobivad enamike funktsionaalrühmadega. Nime sai meetod USA teadlase J.K. Stille'i järgi, kes leidis, et tinaorgaanilised ühendid reageerivad Pd juuresolekul arüülhalogeniididega andes ristsidestusprodukti.[47] Pd(0) katalüsaatoreid kasutavad reaktsioonid viiakse üldiselt läbi aluselises keskkonnas, mis piirab nende kasutamist. Stille'i reaktsioon viiakse enamasti läbi neutraalsetel tingimustel. Teiseks on stanüülühendid lihtsasti valmistatavad puhastatavad ja hoiustatavad. Ainukeseks puuduseks on stanüülühendite mürgisus, mistõttu ei ole need suurel skaalal soovitud substraadid.[48,49]

Reaktsioon käib läbi kolmeetapilise katalüütilise tsükli. Pd katalüsaatorit Pd(II) kujul lisades, redutseeritakse see kiiresti stanüülühendi poolt Pd(0)-ks, mis siseneb katalüütilisse tsükklisse. Teine võimalus on kasutada Pd(0) katalüsaatorit, mida pole vaja redutseerida. Pallaadium kompleks seondub oksüdatiivselt süsinik-haliid sidemel, moodustades haliidi sisaldava kompleksi. Trialküültinasubstraat seob kompleksist haliidi ja tekib diasendatud Pd(II) kompleks. Redutseerival elimineerimisel eraldub kompleksist produkt ja Pd(0) katalüsaator vabaneb (Skeem 17).[49]

X = I, Br, Cl
 R, R^1 = Alk, Ar



Skeem 17. Stille sidestusreaktsiooni üldskeem

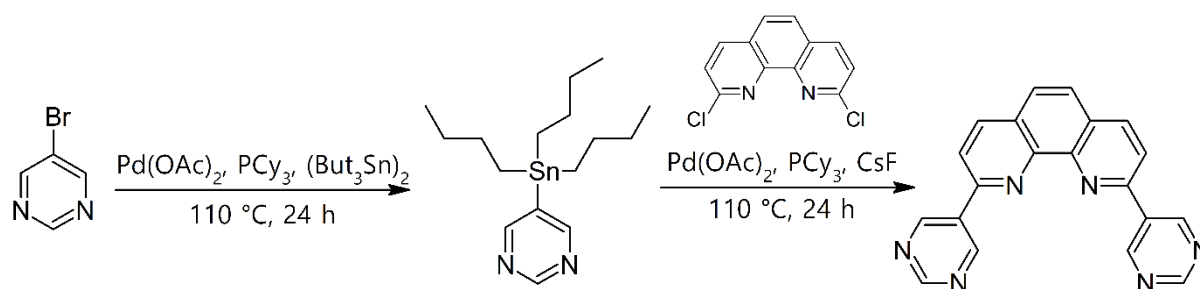
3. Eksperimentaalne osa

Kõik käesolevas magistritöös kasutatud reagentid ja lahustid on pärit usaldusväärsetelt tootjatelt ning omavad aine puhtust ja olemust kinnitavaid sertifikaate. Reagente ja solvente kasutati täiendava puhastamiseta, v.a. Et₂O, EtOH ja NMP, mis destilleeriti eelnevalt inertgaasi atmosfääris vastavalt KOH, CaO ja CaH₂ pealt. TLC analüüsid viidi läbi Al fooliumil oleva 254 nm immutatud indikaatoriga silikageelil (poori suurus 60 Å), kus laigud visualiseeriti UV-kiirguse abil. Kolonkromatograafias kasutati kolonni statsionaarse faasina 60 Å poori suurusega silikageeli. TMR spektrid mõõdeti Bruker Avance-III 700 MHz spektromeetri abil, kasutades Bruker TopSpin tarkvara 3.2 versiooni. Keemilised nihked on toodud välja tetrametüülsilaani sisestandardi suhtes. LC-MS analüüsid viidi läbi Shimadzu kõrglahutusvedelikkromatograafi ja massispektromeetrit LC-MS-2020, kasutades Phenomenex Kinetex-EVO C18 pöördfaaskolonni (250 x 4,6 mm), kasutades mobiilse faasina järgmiseid puhvreid: puhver A 0,1% TFA/Milli-Q ja puhver B 0,1% TFA/ACN. Andmetöötluseks kasutati programmi LabSolutions Version 5.82 SP1.

3.1. Stanüleerimine ja sellele järgneva Stille'i sidestusreaktsiooni üldmeetod

Arüülhaliidile (2 ekv) lisatakse heksabutüülditina (2,06 ekv), pallaadiumatsetaat (0,02 ekv) ja tritsüklofosfiin (0,04 ekv). Segu segatakse 110 °C juures 24 h, misjärel lastakse reaktsioonisegul jahtuda toatemperatuurini. Jahtunud segule lisatakse teine arüülhaliid (1 ekv), pallaadiumatsetaat (0,01 ekv), tritsüklofosfiin (0,02 ekv) ja veevaba tseesiumfluoriidi (1,5 ekv). Reaktsioonisegu segatakse 110 °C juures täiendavalt 24 h, misjärel lastakse segul jahtuda.[50] Jahtunud reaktsioonisegu kantakse 1:1 H₂O:CH₂Cl₂ segus jaotuslehtrisse ning eraldatakse kihid. Veekihti ekstraheeritakse kolm korda CH₂Cl₂-ga. Orgaanilised kihid ühendatakse ning lahusti aurustatakse rotaatorauruti abil.[50] Sünteesiti neli erinevate asendusrühmadega fenantroliini derivaati, millest kaks valmistati üldmeetodi järgi.

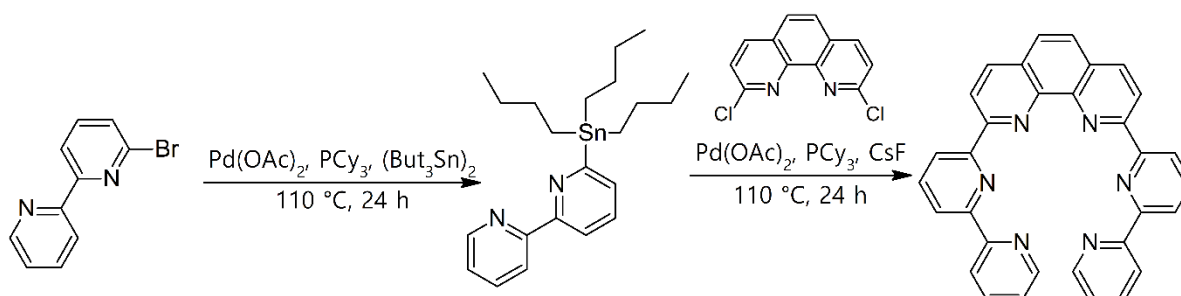
3.1.1. 2,9-Bis-(5'-pürimidinüül)-1,10-fenantroliini süntees (BPYriPhen)



Skeem 18. BPYriPhen sünteesiskeem

4 ml viaali kaaluti 162 mg 5-bromopürimidiini, 615 mg heksabütüülditina, 3 mg pallaadiumatsetaati ja 6 mg tritsüklofosfiini. Segu segati 24 h 110 °C juures. Reaktsioonisegul lasti jahtuda ja lisati 125 mg 2,9-dikloro-1,10-fenatrolüüni, 1 mg pallaadiumatsetaati, 3 mg tritsüklofosfiini ja 115 mg CsF. Vial tõsteti tagasi õlivanni ja segati 110 °C veel 24 h (Skeem 18). Reaktsiooni lõpetamiseks lasti segul jahtuda toatemperatuurini ja seejärel lahustati H₂O: CH₂Cl₂ 1:1 segus. Lahus kanti jaotuslehtrisse ja kihid eraldati. Vee kihti ekstraheeriti 3 x 10 ml CH₂Cl₂-ga, kuni TLC plaadil enam UV-aktiivset ainet polnud näha. Orgaaniline kiht aurutati rotaatoraurutil kokku ja saadud tahke aine kuumutati metanoolis tagasijooksul. Jahtunud lahus filtriti, pesti 3 x 2 ml EtOH-ga, 3 x 2 ml Et₂O-ga ja kuivatati õhuvoolus, misjärel täiendavalt vakumeeriti 24 h. Tulemuseks saadi 62 mg (37%) halli pulbrit, mille massi- ja ¹H TMR spektrid vastavad produkti struktuurile (Lisa 1, Lisa 6). ¹H TMR (700 MHz, CDCl₃ + TMS) δ: 9,74 (s, 4H), 9,38 (s, 2H), 8,47 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 8,19 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 7,94 (s, 2H); MS: leitud *m/z* [2M + Na]⁺ = 695, [M + H]⁺ = 337, [M + H + ACN]⁺ = 378.

3.1.2. 2,9-Bis-(6'-bipüridinüül)-1,10-fenantroliini süntees (BBPyPhen)

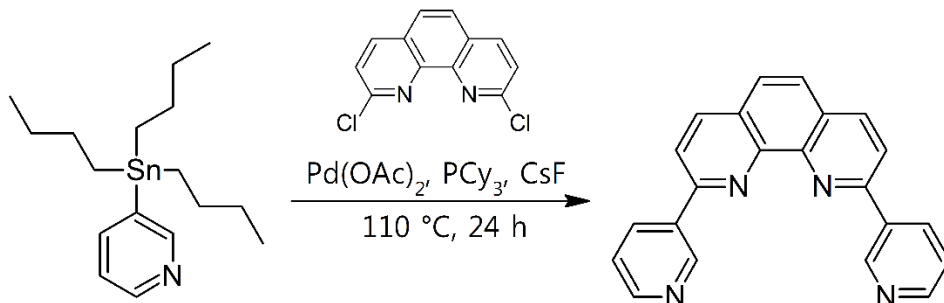


Skeem 19. BBPyPhen sünteesiskeem

4 ml viaali kaaluti 322 mg 6-bromo-2,2'-bipüridiini, 820 mg heksabütüülditina, 4 mg pallaadiumatsetaati ja 8 mg tritsüklofosfiini. Segu segati 24 h 110 °C juures. Reaktsioonisegul lasti jahtuda ja lisati 146 mg 2,9-dikloro-1,10-fenantrolini, 2 mg pallaadiumatsetaati, 4 mg tritsüklofosfiini ja 138 mg CsF. Segu kuumutati 110 °C juures veel 24 h (Skeem 19). Reaktsiooni lõpetamiseks lasti segul jahtuda toatemperatuurini ja seejärel lahustati H₂O:CH₂Cl₂ 1:1 segus. Lahus kanti jaotuslehtrisse ja kihid eraldati. Vee kihti ekstraheeriti 3 x 10 ml CH₂Cl₂-ga, kuni TLC plaadil enam UV-aktiivset ainet polnud näha. Orgaaniline kiht aurutati rotaatoraurutil kokku ja saadud tahke aine kuumutati metanoolis tagasijooksul. Jahtunud lahus filtriti ja pesti 3 x 2 ml EtOH-ga, 3 x 2 ml Et₂O-ga ja kuivatati õhuvoos, misjärel täiendavalt vakumeeriti 24 h. Saadi 117 mg (41%) tumehalli pulbrit, mille massi- ja ¹H TMR spektrid vastavad produkti struktuurile (Lisa 2, Lisa 7). ¹H TMR (700 MHz, CDCl₃ + TMS) δ: 9,48 (s, 2H), 9,37 (s, 2H), 9,21 (m, 2H), 8,93 (m, 4H), 8,61 (dd, *J*₁ = 34,3, *J*₂ = 8,4, 2H), 8,49 (s, 2H), 8,37 (m, 2H), 8,07 (dd, *J*₁ = 31,5, *J*₂ = 8,4 2H), 8,00 (s, 2H); MS: leitud *m/z* [2M + Na]⁺ = 999, [M + H]⁺ = 489.

3.2. Stille'i ristsidestusreaktsioon

3.2.1. 2,9-Bis-(3'-püridinüül)-1,10-fenantrolini süntees (BPyPhen)



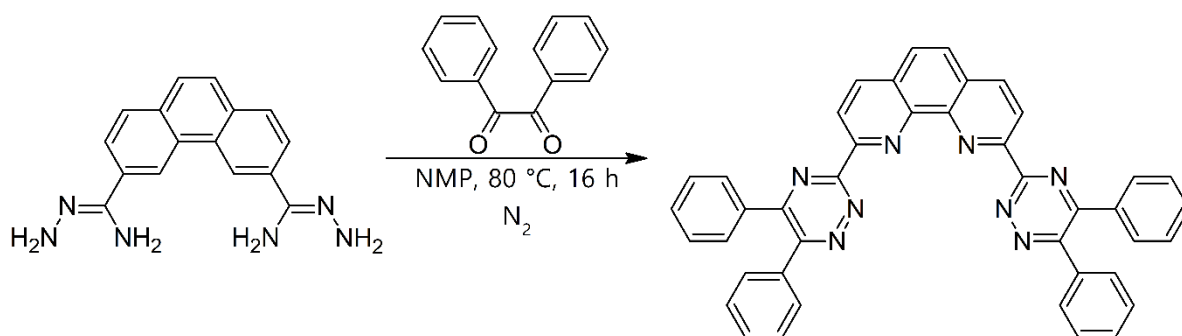
Skeem 20. BPyPhen sünteesiskeem

4 ml viaali kaaluti 372 mg 3-(tribütüülstanüül)-püriidini ja 126 mg 2,9-dikloro-1,10-fenantrolini. Segule lisati 2 mg palladiumatsetaati 5 mg tritsüklofosfiini ja 114 mg CsF. Segu kuumutati 110 °C juures 24 h (Skeem 20). Vee kihti ekstraheeriti 3 x 10 ml CH₂Cl₂-ga, kuni TLC plaadil enam UV-aktiivset ainet polnud näha. Orgaaniline kiht aurutati rotaatoraurutil kokku ja saadud tahke aine kuumutati metanoolis tagasijooksul. Sade filtriti ja pesti 3 x 2 ml EtOH-ga, 3 x 2 ml Et₂O-ga ning kuivatati õhuvoos, misjärel täiendavalt vakumeeriti 24 h. Saadi 72 mg (43%) beeži pulbrit, mille massi- ja ¹H TMR spektrid vastavad produkti struktuurile (Lisa 3). ¹H TMR (700 MHz, CDCl₃ + TMS) δ: 10,11 (s, 2H), 9,32 (d, *J* = 8,4,

2H), 8,69 (d, $J = 4,9$, 2H), 8,53 (d, $J = 9,8$, 2H), 8,28 (d, $J = 8,4$, 2H), 8,12 (t, $J = 8,4$, 2H), 7,93 (s, 2H); MS: leitud m/z $[2M + Na]^+ = 691$, $[M + H]^+ = 335$, $[M + H + ACN]^+ = 376$.

3.3. Bisaminohüdrasiidi ja bensiili tsüklokondensatsioon

3.3.1. 2,9-Bis-(5',6'-difenüül-1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliini süntees (Ph-BTPhen)

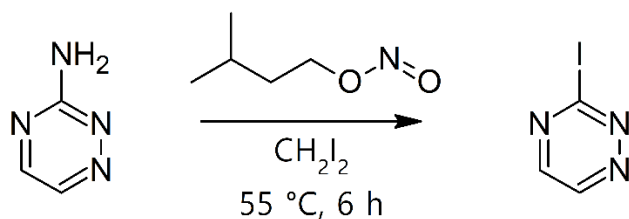


Skeem 21. Ph-BTPhen sünteesiskeem

25 ml ümarkolbi kaaluti 127 mg 2,9-bisaminohüdrasiid-1,10-fenantroliini ja N_2 voolus lisati 6 ml NMP-d ning 204 mg bensiili. Segu segati 80 °C juures 16 h, misjärel lisati jahtunud reaktsioonisegule lisati tilkhaaval vett kuni sademe tekkimiseni, mis filtriti ja kuivatati vaakumis 24 h. Saadi 264 mg (95%) oranži pulbrit, mille massi- ja 1H TMR spektrid vastavad produkti struktuurile (Lisa 4). 1H TMR (700 MHz, $CDCl_3$ + TMS) δ : 9,40 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 9,31 (d, $J = 8,4$ Hz, 2 H), 8,54 (s, 2H), 7,92 (d, $J = 7$ Hz, 4H), 7,78 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H), 7,49 (m, 12H); MS: leitud m/z $[2M + Fe]^{2+} = 695$, $[M + H]^+ = 643$.

3.4. 3-Haliid-1,2,4-triasiini süntees

3.4.1. 3-Jodo-1,2,4-triasiin

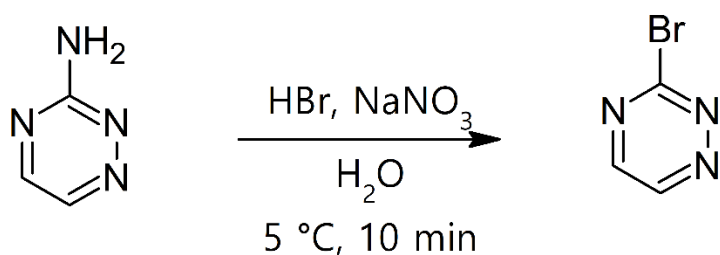


Skeem 22. 3-Jodo-1,2,4-triasiini sünteesiskeem

Antud sünteesi läbiviimiseks oli vajalik isoamüülnitrit, mis sünteesiti ise. Selleks kaaluti 500 ml koonilisse kolbi 38,5 g NaNO_2 ja lahustati 50 ml vees. Lahus jahutati 0 °C-ni ja lisati 30 minuti jooksul 50 ml isoamüülalkoholi intensiivselt segades. Peale 10 minutit segamist lasti reaktsioonisegul soeneda toatemperatuurini ja kihid eraldati. Orgaanilist kihti kuivatati Na_2SO_4 -ga. Saadi 45 ml kollast vedelikku.

50 ml ümarkolbi kaaluti 550 mg 3-amino-1,2,4-triasiini ja N_2 voolus lisati süstlaga 10 ml dijodometaan ja 10,5 ml isoamüülnitritit. Kolb täideti N_2 -ga ja tõsteti 55 °C õlivanni. Peale 6 h kuumutamist ja segamist lasti reaktsioonisegul jahtuda toatemperatuurini ja filtriti (Skeem 22). Solvent aurutati kokku ja toorprodukt puhastati kolonnkromatograafiliselt. TLC järgi ühendati fraktsioonid, mis eeldatavalt sisaldasid produkti. Solvent aurustati kokku ja tekkisid hele-oranžid kristallid, mis täiendaval kuivatamisel sublimeerusid ning seeläbi jäid eraldamata.

3.4.2. 3-Bromo-1,2,4-triasiin



Skeem 23. 3-Bromo-1,2,4-triasiini sünteesiskeem

25 ml kahe kaelaga ümarkolbi kaaluti 402 mg 3-amino-1,2,4-triasiini. Kolbi lisati 5,5 ml 4,5 M HBr ja lahus jahutati 5 °C-ni. Tilkhaaval lisati 2 ml 4,2 M NaNO_2 lahust (Skeem 23). Peale 10 minutit segamist lisati lahusele 7 ml CH_2Cl_2 ja kihid eraldati. Veekihti ekstraheeriti 3 x 7 ml CH_2Cl_2 . Solvent aurutati rotaatoraurutil ja saadud tume aine puhastati kolonnkromatograafiliselt. TLC järgi ühendati fraktsioonid, mis eeldatavalt sisaldasid produkti. Solvent aurutati rotaatoraurutil 20 °C juures, kuid ainet solvendi aurustamisel ei saadud, kuna see arvatavasti lendus.

3.5. Ligandide ^1H TMR tiitrimine $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -ga

Sünteesitud ligandidest valmistati ligikaudu 1 mM lahused 2:1 $\text{CDCl}_3:\text{CD}_3\text{CN}$ solventide segus. Sama kontsentratsiooniga ja samas solvendi süsteemis valmistati $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

lahus. Puhtale ligandi lahusele mõõdeti ^1H TMR spekter ja seejärel lisati 50 μl kaupa $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ lahust, iga lisamise järel mõõdeti lahusest spekter.

3.5.1. Ph-BTPhen

1,7 mg Ph-BTPhen lahustati 1 ml CDCl_3 -s kuumutades, seejärel lisati 2 ml CD_3CN ja segati korralikult läbi, saades 0,89 mM lahust. 0,5 ml lahust pipeteeriti TMR tuubi. Metalli lahust lisati 50 μl kaupa. Tiitrimise käigus mõõdeti 16 ^1H TMR spektrit vabast ligandist kuni 1,8 ekv La^{3+} lisamiseni (Lisa 5).

3.5.2. BPyPhen

1,2 mg BPyPhen lahustati 1 ml CDCl_3 -s kuumutades, seejärel lisati 2 ml CD_3CN ja segati korralikult läbi, saades 1,19 mM ligandi lahust. Lahusest pipeteeriti 0,5 ml TMR tuubi ning juba 0,1 ekv La^{3+} lahuse lisamisel tekib sade 1,19 mM lahusest võeti 1,5 ml ja teostati kahekordne lahjendus 2:1 CD_3CN : CDCl_3 seguga, saades 0,59 mM lahuse, kuid see osutus liiga madalaks korraliku spektri mõõtmiseks.

1,1 mg BPyPhen lahustati 1 ml CDCl_3 -s kuumutades, seejärel lisati 2 ml CD_3OD ja segati korralikult läbi, saades lahus kontsentratsiooniga 1,09 mM. $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ lahuse lisamisel ei olnud näha TMR signaalide liikumist ega uute signaalide tekkimist.

3.5.3. BPyriPhen

1,1 mg BPyriPhen lahustati 1 ml CDCl_3 -s kuumutades, seejärel lisati 2 ml CD_3CN ja segati korralikult läbi, saades lahus kontsentratsiooniga 1,09 mM. Lahusest pipeteeriti 0,5 ml TMR tuubi, kus 0,1 ekv La^{3+} lahuse lisamisel tekib sade. 1,09 mM lahusest võeti 0,75 ml ja ja teostati kahekordne lahjendus 2:1 CD_3CN : CDCl_3 seguga, saades 0,55 mM lahuse, on juba liiga madal korraliku spektri mõõtmiseks.

3.5.4. BBPyPhen

1,2 mg BBPyPheni lahustati 0,75 ml CDCl_3 -s kuumutades, seejärel lisati 1,5 ml CD_3CN ja segati korralikult läbi, selle tulemusena saadi 1,09 mM lahus. Lahusest pipeteeriti 0,5 ml TMR tuubi ning esimesel (0,1 ekv) La^{3+} lahuse lisamisel tekib sadenemine. Edasine tiitrimine ei ole selles süsteemis enam otstarbekas.

3.6. La^{3+} ja Lu^{3+} *N*-donoorsete ligandide komplekside valmistamine

3.6.1. Ph-BTPhen₂La, Ph-BTPhenLa ja Ph-BTPhen₂Lu, Ph-BTPhenLu

6,5 mg Ph-BTPhen suspendeeriti 2 ml ACN-is. Segu kuumutati kuni lahus oli homogeenne. 4,7 mg $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ lahustati 2 ml ACN-is, saades 5,5 mM lahus. Ph-BTPhen lahusele lisati 1,58 ml La^{3+} lahust, mille järgi peaks ligandi ja metalli katiooni moolsuhe olema 2:1 ning lahusel lasti aeglaselt jahtuda.

Eelistatult 1:1 kompleksi saamiseks kasutati $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ kümnekordset ülehulka. 6,8 mg Ph-BTPhen suspendeeriti 2 ml ACN-is. Segu kuumutati kuni saadud lahus oli homogeenne. 46,5 mg $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ lahustati 2 ml ACN-is, saades 53,7 mM lahuse. Ph-BTPhen lahusele lisati 1,68 ml La^{3+} lahust ning lahusel lasti aeglaselt jahtuda.

Analoogselt toimiti ka luteetsiumi komplekside saamiseks. 16,3 mg Ph-BTPhen lahustati 5 ml ACN-is lisati 1,1 ml 17,0 mM $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ lahust, et saada 2:1 kompleks.

14,9 mg Ph-BTPhen suspensioonile 5 ml ACN-is lisati 10,1 ml 17,0 mM $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ lahust, et saada 1:1 kompleks.

Komplekside lahused jäeti ligi seitsmeks päevaks kristalluma, mille jooksul sadenesid välja hele kollased visuaalselt erinevad kristallid. Solvent eemaldati ettevaatlikult klaaspipetiga pealt ja sade pesti 3 x 1 ml ACN-iga ja seejärel kuivatati vaakumis.

3.6.2. BPyPhen₂La, BPyriPhen₂La, BBPyPhen₂La

Analoogselt Ph-BTPhen 2:1 kompleksidele valmistati paralleelselt 3,5 mg BPyPhen, 3,7 mg BPyriPhen ja 4,8 mg BBPyPhen lahused 2 ml ACN-is. Lahuseid kuumutati, kuni lahus oli homogeenne. 75,7 mg $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ lahustati 30 ml ACN-is, saades 5,83 mM lahus. BPyPhen lahusele lisati 0,9 ml La^{3+} lahust (0,5 ekv), BPyriPhen lahusele lisati 0,94 ml La^{3+} lahust (0,49 ekv) ja BBPyPhen lahusele lisati 0,84 ml La^{3+} lahust (0,49 ekv).

Komplekside lahused jäeti ligi seitsmeks päevaks kristalluma, mille jooksul sadenesid välja kristallid.

3.6.3. BPyPhenLa, BPyriPhenLa, BBPyPhenLa

Analoogselt Ph-BTPhen 1:1 kompleksidele valmistati paralleelselt 3,4 mg BPyPhen, 3,3 mg BPyriPhen ja 4,7 mg BBPyPhen lahused 2 ml ACN-is. Lahuseid kuumutati, kuni lahus oli

homogeenne. $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ lahuseks eelnevalt valmistatud 5,83 mM lahus. BPyPhen lahusele lisati 8,64 ml La^{3+} lahust (4,95 ekv), BPyriPhen lahusele lisati 8,34 ml La^{3+} lahust (4,95 ekv) ja BBPyPhen lahusele lisati 8,18 ml La^{3+} lahust (4,95 ekv).

Komplekside lahused jäeti ligi seitsmeks päevaks kristalluma, mille jooksul sadenesid välja kristallid.

3.7. TMR tiitrimisteks sobiva solvendi sõelumine

Pärast komplekside välja sadenemist TMR tiitrimisel, otsiti sobivat solvendi kompleksi lahustamiseks. Igast kompleksist kaaluti seitsmesse erinevasse katsutisse ligikaudu 1 mg kompleksi ja lisati 1,5 ml solvendi. Uuritavateks solventideks olid levinuimate deutereeritud solventide analoogid: CHCl_3 , ACN, H_2O , MeOH, 1,4-dioksaan, benseen ja DMSO. Ükski uuritav solvent ei lahustanud komplekse piisaval määral, et sellega saaks TMR tiitrimisi edukalt läbi viia.

4. Tulemused ja arutelu

Antud magistritöö eesmärgiks oli näidata, et läbi kaheastmelise stanüleerimise ja ristsidestusreaktsiooni on võimalik sünteesida 2,9-bisheteroarüül-asendatud-1,10-fenantroliine kommertsiaalselt kätte saadavatest arüülhaliididest, ilma trialküültina vaheühendit eraldamata. Stille ristsidestus on üks olulisemaid reaktsioone biarüülühendite sünteesis, kuid eeldab trialküültinaarüül lähteaine kasutamist, mille kättesaadavus on piiratud. Reaktsioonid viidi läbi solvendivabas keskkonnas, „one-pot“ meetodil, kus esimeses etapis moodustus trialküültinaarüül ühend, millele järgnes reaktsioon 2,9-dikloro-1,10-fenantroliiniga.

Stanüleerimine ja sellele järgnev ristsidestus andis võrdlemisi madalad saagised, vahemikus 37 – 43%, kuid see-eest polnud vajalik vaheühendite eraldamine reaktsioonisegust. Vajati 2,9-bisasendatud-1,10-fenantroliini derivaate kümnetes milligrammides, mistõttu reaktsiooni madal saagis polnud probleem ja reaktsiooni tingimuste optimeerimist eraldi ette ei võetud. Töö käigus kasutati bromoarüüle, kuid ilmselt on ka arüülkloriidide kasutamine võimalik.[50] Katalüsaatorina kasutati $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PCy}_3$ süsteemi, milles moodustub reaktsioonivõimeline $\text{Pd}(0)$ -fosfiini kompleks, mis on võimeline halogeniidi asendama trialküültinaga.

4.1. Ligandide süntees

Stanüleerimise ning sellele järgneva ristsidestuse tulemusena saadud ühendeid BPyPhen, BPyriPhen ja BBPyPhen ei ole varasemalt kirjeldatud. Kahe-etapilise reaktsiooni saagised olid keskpärased, kuid võttes arvesse, et vaheühendeid polnud vaja eraldada ning lähte arüülhaliidid on võrdlemisi taskukohased on tulemus arvestatav. Samuti ei olnud kõrge saagis antud töö eesmärk. Madala saagise põhjuseks ristsidestusel võis olla jäik struktuur fenantroliini tuumas ja steerika ühe asendusrühma liitumisel. Suureks probleemiks osutus ligandide puhastamine. Kõik saadud ühendid lahustusid üksnes suures koguses CH_2Cl_2 . Parimaks meetodiks osutus MeOH-s kuumutamine tagasijooksul ja sellele järgnev filtrimine. MeOH töötluse eesmärk oli lahti saada polaarsetest lisanditest ja EtOH ning Et_2O pesuga vähempolaarsematest ühenditest. Kahtlemata läks sellise töötluse käigus osa ainet filtraati, mis omakorda vähendas saagist. Filtraati sattunud aine kättesaamine oleks osutunud keeruliseks, mistõttu otsustati seda mitte ette võtta. Stanüleerimine ja sellele järgnev Stille'i reaktsioon prooviti läbi 6-bromo-2,2'-bipüridiini ja 5-bromopürimidiiniga saades eraldatud saagised ligi 40%. Stille ristsidestus 2,9-dikloro-1,10-fenantroliini ja 3-(tributüülstanüül)-püriidiniga andis ligikaudu samaväärse tulemuse kui kahe-etapiline stanüleerimine ja sellele järgnev Stille'i reaktsioon, mistõttu võib

väita, et arüülhaliidist trialküültina substraadi moodustumine ei pärsi järgmist etappi. Nagu ülal mainitud, võib madal saagis olla tingitud 2,9-dikloro-1,10-fenantroliini struktuurist. Saagis läheb kokku ka kirjanduses oleva analoogi 2,9-bis-(2-püridinüül)-1,10-fenantroliini sünteesi saagisega (41%), mis saadi läbi 2-(tributüülstannüül)-püridiini.[40] Peale sünteesimetoodika läbikatsetamist mitme erineva ühendiga, keskenduti edasi täiendava ühendite seeria sünteesimise asemel lantanoidide komplekside moodustamisele ja nende uurimisele.

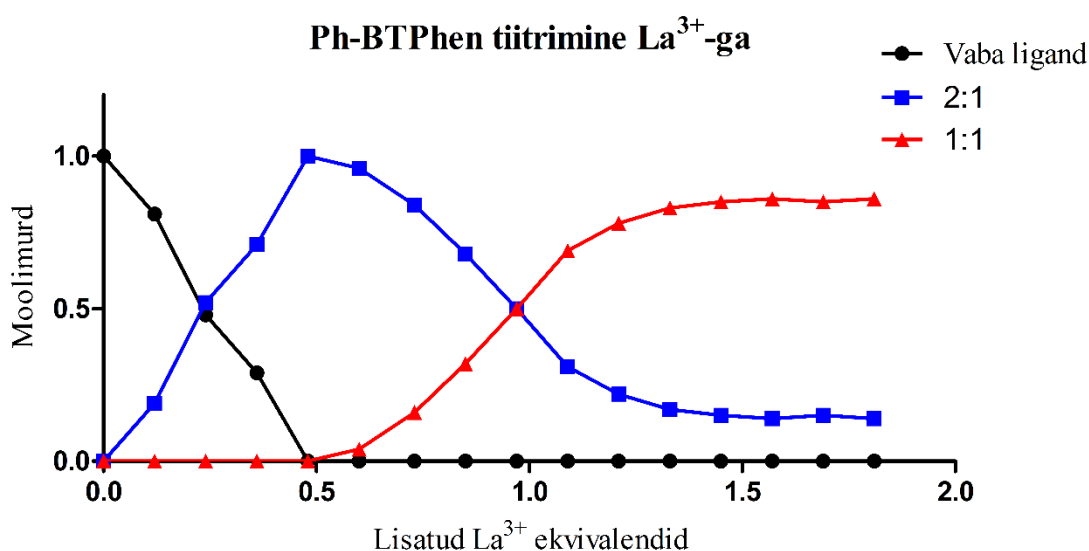
1,2,4-Triasiinhaliidid pole kommertsiaalselt kättesaadavad ja seetõttu kasutati difenüülasendatud-1,2,4-triasiini derivaadi sünteesiks hüdrasoonamiidi ja bensiili dikondensatsiooni. Hüdrasoonamiid oli varasemast olemas ja vajalik oli teostada vaid kondensatsiooni etapp. Selle tulemusel saadi 95% saagisega produkt ja puhastamine võrreldes teiste ühenditega oli palju lihtsam. Lisaks on meie õppetoolis analoogselt sünteesitud 2,9-bis-(5',6'-difmetüül-1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliini derivaat, kuid 2,9-bis-(1,2,4-triasinüül)-1,10-fenantroliini süntees sama meetodiga ei tööta 1,2-etaandiooni polümeerse olemuse tõttu. Selle asemel prooviti saada 3-amino-1,2,4-triasiinist jodo- ja bromo-1,2,4-triasiini kahel meetodil, kuid tekkiv ühend on väga ebapüsiv ning võrdlemisi lenduv. Kromatograafilise puhastamise asemel tasub tulevikus proovida reaktsiooni toorsegu vaakumdestillatsiooni, kuid pole ka välistatud lagunemine destillatsiooni käigus. Tulevikus võib katsetada ka bromo- või jodotriasiini toorprodukti kasutamist reagentina.

4.2. Komplekside moodustamised

Sünteesitud ligandide ning La^{3+} ja Lu^{3+} komplekside valmistamisel kasutati ära nende madalat lahustuvust orgaanilistes solventides. 1,10-Fenantroliinil põhinevad ligandid ja metallide soolad lahustati, misjärel lahused ühendati. Kirjandusest on teada, et 1,10-fenantroliini derivaatide assotsiatsioonikonstandid on niivõrd kõrged, et nende komplekside moodustumine millimolaarsete kontsentratsioonide juures on väga tõenäoline. Kristallid tekkisid aeglaselt ligi nädala jooksul. Plaan on saadud komplekse uurida koostöös Readingu Ülikooli Prof. Harwoodiga kasutades röntgendifraktsioonimeetodit, et saada rohkem informatsiooni 2:1 ja 1:1 komplekside struktuuri ja geomeetria kohta. Kõikide antud töös sünteesitud ligandidega valmistati eeldatavalt 2:1 ja 1:1 La^{3+} kompleksid ja 2,9-bis-(5',6'-difmetüül-1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliinile Lu^{3+} 2:1 ja 1:1 kompleksid.

4.3. ^1H TMR Tiitrimised

^1H TMR tiitrimised sooviti läbi viia kõikide sünteesitud ligandidega, kuid tiitrimisel BPyPheni, BPyriPheni ja BBPyPheniga esinesid komplekside lahustuvustega probleemid. Esmalt prooviti solvendina kasutada CD_3OD , kus lahja lahuse tõttu koheselt sadenemist ei toimunud, kuid mõõdetud spektritelt polnud näha TMR signaalide nihkeid ega uute signaalide tekkimist. Ligandide lahustuvus ei ole väga madal, probleemid on just komplekside lahustuvusega, mistõttu otsustati katsetada väikeses skaalas komplekside lahustumist. Selgus, et ükski uuritud solventidest ei lahustanud BPyPheni, BPyriPheni ja BBPyPheni komplekse piisavalt, et TMR-iga tiitrida.



Skeem 24. Ph-BTPhen tiitrimiskõver

Ph-BTPhen tiitrimise tulemuste analüüsimiseks kasutati supramolecular.org programmi bindfit5.[51] Saadud tulemustest on seondumiskoeffitsientide suurused K_{11} $1 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$ ja K_{12} $8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. Samas on mõlemal koeffitsiendil suhteline viga ligi 80%. Saadud koeffitsendid on ligikaudu samas suurusjärgus kui varasemalt määratud CyMe₄-BTPhenil.[33] Suureks probleemiks on nii ligandide kui ka komplekside vähenenud lahustuvused erinevates lahustites. Solvent peab lahustama soola ja ligandi, kuid enamikes lahustites lahustub parimal juhul üks neist. Antud ligandide ja La^{3+} assotsiatsioonikoeffitsientide väärtused on niivõrd suured kontsentratsioonide suhtes, et sidumis isotermi mittelineaarne osa on surutud kokku väikese vahemiku peale. Sellest tulenevalt on uuritavaid punkte vahemikus vähe ja viga suur.[52] Paremate tulemuste saamiseks on vaja kontsentratsiooni vähendada, kuid 1 mM madalamatel

kontsentratsioonidel ei saadud adekvaatseid tulemusi, kuna TMR tundlikus polnud piisavalt hea. Arvestades väljatoodud puudujääke, pole TMR tiitrimine parim meetod käesolevas töös sünteesitud komplekside uurimiseks.

Alternatiivseteks meetoditeks saaks kasutada UV-Vis- ja fluorestsentspektroskoopia, mis on palju tundlikumad ja saaks madalamatel kontsentratsioonidel tiitrimisi läbi viia. Nii viisi oleks tarvis valmistada oluliselt lahjemaid lahuseid, kus lahustuvus poleks enam niivõrd suur probleem. Takistuseks nende meetodite juures on asjaolu, et vaba ligand, 1:1 ja 2:1 kompleksid neelavad UV-Vis alas ja fluorestseeruvad sarnaste ekstintsiiooni koefitsientidega ja lähedastel lainepikkustel, mis omakorda muudab andmeanalüüsi väga keeruliseks, kuna tekkiv signaali muutus on vaba ligandi ja komplekside signaalide summa.

5. Kokkuvõte

Käesolevas magistritöös sünteesiti neli 1,10-fenantroliini derivaati, millest kolme ühendit pole varem kirjeldatud. Nendest ühenditest valmistati La^{3+} ja Lu^{3+} kompleksid, mille röntgendifraktsioonuurinud võimaldavad tuvastada kristallide struktuuri ning komplekside geomeetria. Seoses koroonaviiruse leviku tõttu kehtestatud eriolukorraga on Suurbritannia ülikoolid suletud ja soovitud struktuuride määramine edasi lükkunud.

Kasutades modifitseeritud Stille ristsidestusreaktsiooni sünteesiti vastavatest heteroarüülhaliididest 1,10-fenantroliini derivaadid 2,9-bis-(5'-pürimidinüül)-1,10-fenantroliin ja 2,9-bis-(6'-bipüridinüül)-1,10-fenantroliin ilma vaheühendeid eraldamata. Trialküülstanüülpüridiinist valmistati läbi klassikalise Stille reaktsiooni 2,9-bis-(3'-püridinüül)-1,10-fenantroliin. 2,9-Bis-(5',6'-difenüül-1,2,4-triasiin-3-üül)-1,10-fenantroliin sünteesiti 2,9-bisaminohüdrasiidi-1,10-fenantroliini ja bensiili dikondensatsioonil.

Ligandide ja nende lantanoidide komplekside madal lahustuvus levinumates solventides takistas nende komplekseerumiste uurimist. TMR tiitrimistega sooviti uurida kõikide ligandide komplekseerumist, kuid enamuse ligandide jaoks ei leitud sobivat lahustit. Ainult Ph-BTPhen kompleksid lahustusid piisavalt, et tiitrimised läbi viia, kuid näib, et kõrgete assotsiatsioonikoefitsientide tõttu pole tulemused usaldusväärsed.

Antud töös sünteesiti huvipakkuvad kompleksid tulevasteks röntgendifraktsioonanalüüsideks, et määrata komplekside struktuur ja geomeetria. Selektiivsed ligandid haruldaste muldmetallide selektiivseks eraldamiseks võimaldaksid oluliselt efektiivsemalt nii metalle toota kui ka radioaktiivseid jäätmeid vähendada.

6. Summary

Four 2,9-bissubstituted-1,10-phenanthroline derivatives were synthesised in this study, including three that have not been described before. La^{3+} and Lu^{3+} complexes (both 1:1 and 2:1) were synthesised from these compounds. Pending X-ray diffraction study will be used to elucidate the structures of these complexes.

Modified Stille reaction was used to synthesise 1,10-phenanthroline derivatives 2,9-bis-(5'-pyrimidinyl)-1,10-phenanthroline and 2,9-bis-(6'-bipyridinyl)-1,10-phenanthroline from corresponding heteroarylhalides without the separation of the intermediate compounds. 2,9-bis-(3'-pyridinyl)-1,10-phenanthroline derivative was prepared through regular Stille crosscoupling from trialkyl stannylpyridine. 2,9-Bis-(5',6'-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)-1,10-phenanthroline was prepared by dicondensation using 2,9-bisaminohydrazide-1,10-phenanthroline and benzil.

Poor solubility of the ligands and complexes prevented the complexation studies through ^1H NMR titration. Only Ph-BTPhen was soluble in titration solvent out of the synthesized four ligands, for the other three no suitable solvent was found. The NMR-titration of Ph-BTPhen showed high association coefficients of complexation.

All complexes synthesised in this work were sent to X-ray diffraction analysis to confirm the structures. Highly selective ligands for rare earth metals would be very valuable in the production of metals and nuclear waste management, but definitely further studies of synthesised ligands and their complexes are warranted.

7. Kasutatud kirjandus

1. Campbell, G. A. Rare Earth Metals: A Strategic Concern. *Miner. Econ.* **2014**, 27 (1), 21–31.
2. Mckibben, J. M. Chemistry of the Purex Process. *Radiochim. Acta* **1984**, 36 (1–2), 3–16.
3. Dam, H. H.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W. Multicoordinate Ligands for Actinide/Lanthanide Separations. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36 (2), 367–377.
4. Panak, P. J.; Geist, A. Complexation and Extraction of Trivalent Actinides and Lanthanides by Triazinylpyridine N-Donor Ligands. *Chem. Rev.* **2013**, 113 (2), 1199–1236.
5. Muecke, G. K.; Möller, P. The Not-So-Rare Earths Abundances Reveal the Geochemistry That Leads to a Mineral 's Formation. *Sci. Am. Inc* **1988**, 258 (1), 72–77.
6. Hanson, D. J. Concern Grows Over Rare-Earths Supply. *Chem. Eng. News* **2011**, 89 (20), 28–29.
7. Haskin, L.; Gehl, M. A. The Rare-Earth Distribution in Sediments. *J. Geophys. Res.* **1962**, 67 (6), 2537–2541.
8. Lewis, F. W.; Hudson, M. J.; Harwood, L. M. Development of Highly Selective Ligands for Separations of Actinides from Lanthanides in the Nuclear Fuel Cycle. *Synlett* **2011**, No. 18, 2609–2632.
9. Hudson, M. J.; Harwood, L. M.; Laventine, D. M.; Lewis, F. W. Use of Soft Heterocyclic N-Donor Ligands to Separate Actinides and Lanthanides. *Inorg. Chem.* **2013**, 52 (7), 3414–3428.
10. Lanham, W. B.; Runion, T. C. PUREX Process for Plutonium and Uranium Recovery. *Oak Ridge Natl. Lab.* **1949**, 479 (October), 1–12.
11. Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Afsar, A.; Laventine, D. M.; Šťastná, K.; John, J.; Distler, P. Separation of the Minor Actinides Americium(III) and Curium(III) by Hydrophobic and Hydrophilic BTPhen Ligands: Exploiting Differences in Their Rates of Extraction and Effective Separations at Equilibrium. *Solvent Extr.*

- Ion Exch.* **2018**, 36 (2), 115–135.
12. Ramanujan, A. An Introduction to the Purex Process. *Iancas* **1998**, 14 (2), 11–20.
 13. Taylor, R. J.; Koltunov, V. S.; Marchenko, V. I.; Denniss, I. S.; Broan, C. J.; Dvoeglazov, K. N.; Savilova, O. A. Studies of U(IV) Oxidation Kinetics in Nitric Acid and TBP Phases. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2002**, 39 (Iv), 355–358.
 14. Council, N. R. *Nuclear Wastes: Technologies for Separations and Transmutation*; The National Academies Press: Washington, DC, 1996.
 15. Schulz, W. W.; Kalina, D. G.; Diamond, H.; Vandegrift, G. F.; Horwitz, P. E. The Truek Process - a Process for the Extract Lon of the Transuranic Elements from Nitric Acid Wastes Uellzing Modified Purex Solvent. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1985**, 3 (1–2), 75–109.
 16. McLachlan, F.; Greenough, K.; Geist, A.; McLuckie, B.; Modolo, G.; Wilden, A.; Taylor, R. Nitric Acid Extraction into the TODGA/TBP Solvent. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2016**, 34 (4), 334–346.
 17. Kumbhare, L. B.; Prabhu, D. R.; Mahajan, G. R.; Sriram, S.; Manchanda, V. K.; Badheka, L. P. Development of the Diamex Process for Treating PHWR High-Level Liquid Waste. *Nucl. Technol.* **2002**, 139 (3), 253–262.
 18. Wang, C. Z.; Lan, J. H.; Wu, Q. Y.; Zhao, Y. L.; Wang, X. K.; Chai, Z. F.; Shi, W. Q. Density Functional Theory Investigations of the Trivalent Lanthanide and Actinide Extraction Complexes with Diglycolamides. *Dalt. Trans.* **2014**, 43 (23), 8713–8720.
 19. Jang, J.; Harwood, L. M.; Lee, D. S. 5-Bromo-2,9-Bis(5,6-Diphenyl-1,2,4-Triazin-3-Yl)-1,10-Phenanthroline as an Efficient Ligand for Selective Removal of Strontium and Cobalt from Aqueous Solution. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2019**, 40 (5), 424–428.
 20. Zhu, Z.; Pranolo, Y.; Cheng, C. Y. Separation of Uranium and Thorium from Rare Earths for Rare Earth Production - A Review. *Miner. Eng.* **2015**, 77, 185–196.
 21. Li, D.; Zuo, Y.; Meng, S. Separation of Thorium(IV) and Extracting Rare Earths from Sulfuric and Phosphoric Acid Solutions by Solvent Extraction Method. *J. Alloys Compd.* **2004**, 374 (1–2), 431–433.
 22. Amaral, J. C. B. S.; Morais, C. A. Thorium and Uranium Extraction from Rare Earth

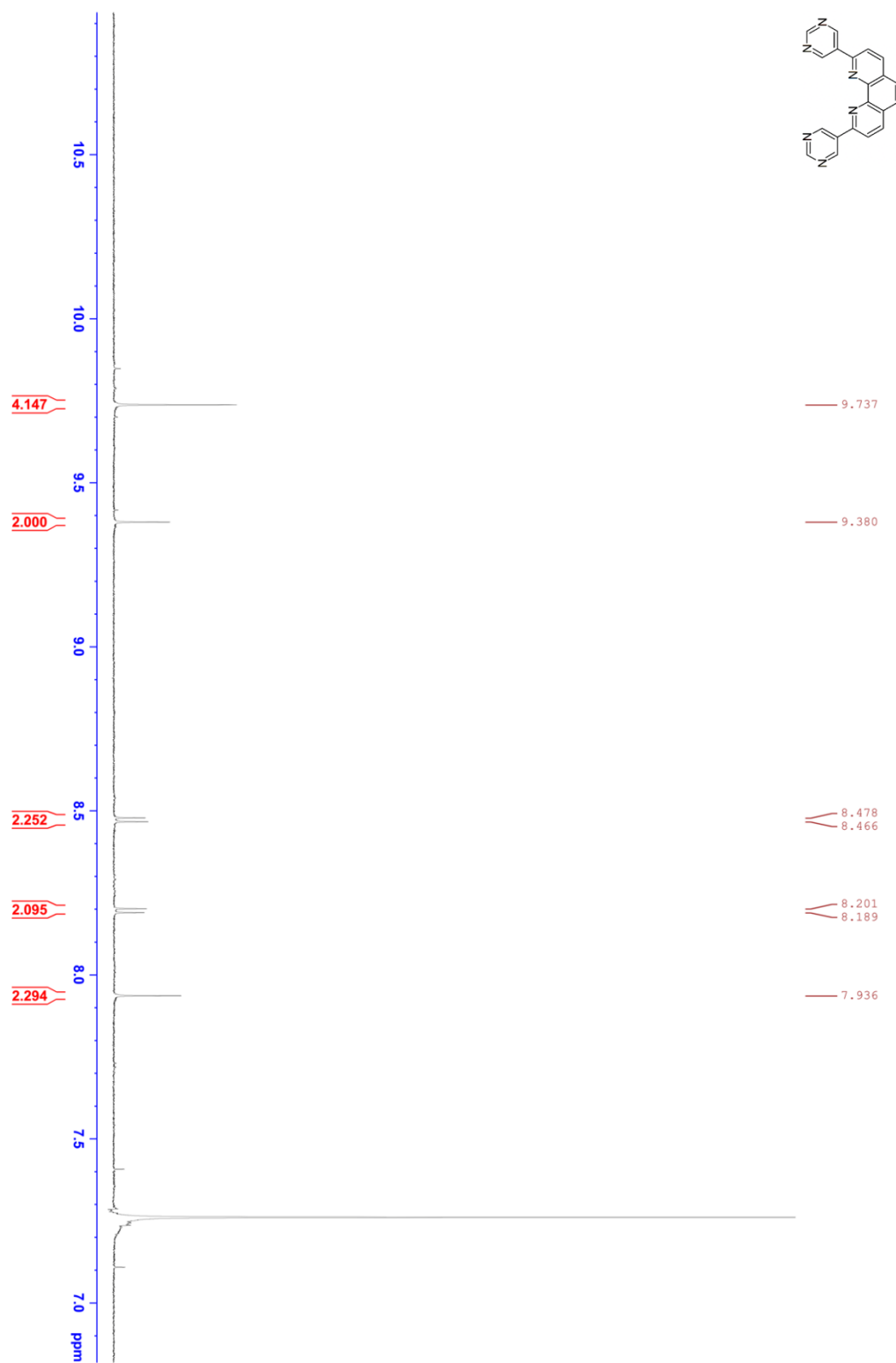
- Elements in Monazite Sulfuric Acid Liquor through Solvent Extraction. *Miner. Eng.* **2010**, *23* (6), 498–503.
23. Yan, C.; Jia, J.; Liao, C.; Wu, S.; Xu, G. Rare Earth Separation in China. *Tsinghua Sci. Technol.* **2006**, *11* (2), 241–247.
 24. Chattaraj, P. K.; Lee, H.; Parr, R. G. HSAB Principle. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (5), 1855–1856.
 25. Yang, X.; Liang, Y.; Ding, S.; Li, S.; Chai, Z.; Wang, D. Influence of a Bridging Group and the Substitution Effect of Bis(1,2,4-Triazine) N-Donor Extractants on Their Interactions with a Np V Cation. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (15), 7848–7860.
 26. Kolarik, Z.; Müllich, U.; Gassner, F. Selective Extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-Ditriazolyl- and 2,6-Ditriazinylpyridines. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1999**, *17* (1), 23–32.
 27. Drew, M. G. B.; Foreman, M. R. S. J.; Hill, C.; Hudson, M. J.; Madic, C. 6,6'-Bis-(5,6-Diethyl-[1,2,4]Triazin-3-Yl)-2,2'-Bipyridyl the First Example of a New Class of Quadridentate Heterocyclic Extraction Reagents for the Separation of Americium(III) and Europium(III). *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8* (3), 239–241.
 28. Nilsson, M.; Ekberg, C.; Foreman, M.; Hudson, M.; Liljenzin, J. O.; Modolo, G.; Skarnemark, G. Separation of Actinides(III) from Lanthanides(III) in Simulated Nuclear Waste Streams Using 6,6'-Bis-(5,6-Dipentyl-[1,2,4] Triazin-3-Yl)-[2,2']Bipyridinyl (C5-BTBP) in Cyclohexanone. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24* (6), 823–843.
 29. Nilsson, M.; Andersson, S.; Drouet, F.; Ekberg, C.; Foreman, M.; Hudson, M.; Liljenzin, J. O.; Magnusson, D.; Skarnemark, G. Extraction Properties of 6,6'-Bis-(5,6-Dipentyl-[1,2,4] Triazin-3-Yl)-[2,20]Bipyridinyl (C5-BTBP). *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24* (3), 299–318.
 30. Foreman, M. R. S. J.; Hudson, M. J.; Geist, A.; Madic, C.; Weigl, M. An Investigation into the Extraction of Americium(III), Lanthanides and D-Block Metals by 6,6'-Bis-(5,6-Dipentyl-[1,2,4]Triazin-3-Yl)- [2,2']Bipyridinyl (C5-BTBP). *Solvent Extr. Ion Exch.* **2005**, *23* (5), 645–662.
 31. Geist, A.; Hill, C.; Modolo, G.; Foreman, M. R. S. J.; Weigl, M.; Gompfer, K.;

- Hudson, M. J.; Madic, C. 6,6'-Bis(5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-Tetrahydro-Benzo[1,2,4]Triazin-3-Yl) [2,2']Bipyridine, an Effective Extracting Agent for the Separation of Americium(III) and Curium(III) from the Lanthanides. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24* (4), 463–483.
32. Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Wilden, A.; Sypula, M.; Modolo, G.; Vu, T.-H.; Simonin, J.-P.; Vidick, G.; et al. From BTBPs to BTPHens: The Effect of Ligand Pre-Organization on the Extraction Properties of Quadridentate Bis-Triazine Ligands. *Procedia Chem.* **2012**, *7*, 231–238.
 33. Lewis, F. W.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Drew, M. G. B.; Hubscher-Bruder, V.; Videva, V.; Arnaud-Neu, F.; Stamberg, K.; Vyas, S. BTBPs versus BTPHens: Some Reasons for Their Differences in Properties Concerning the Partitioning of Minor Actinides and the Advantages of BTPHens. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (9), 4993–5005.
 34. Frederick, Smith, G.; McCurdy, W. H. 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline. *Anal. Chem.* **1952**, *24* (2), 371–373.
 35. Brandt, W. W.; Smith, G. F. Polysubstituted 1,10-Phenanthrolines and Bipyridines as Multiple Range Redox Indicators. *Anal. Chem.* **1949**, *21* (11), 1313–1319.
 36. Zhang, X.; Kong, X.; Yuan, L.; Chai, Z.; Shi, W. Coordination of Eu(III) with 1,10-Phenanthroline-2,9-Dicarboxamide Derivatives: A Combined Study by MS, TRLIF, and DFT. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (15), 10239–10247.
 37. Xiao, C. L.; Wang, C. Z.; Yuan, L. Y.; Li, B.; He, H.; Wang, S.; Zhao, Y. L.; Chai, Z. F.; Shi, W. Q. Excellent Selectivity for Actinides with a Tetradentate 2,9-Diamide-1,10-Phenanthroline Ligand in Highly Acidic Solution: A Hard-Soft Donor Combined Strategy. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (3), 1712–1720.
 38. Williams, N. J.; Dehaudt, J.; Bryantsev, V. S.; Luo, H.; Abney, C. W.; Dai, S. Selective Separation of Americium from Europium Using 2,9-Bis(Triazine)-1,10-Phenanthrolines in Ionic Liquids: A New Twist on an Old Story. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (18), 2744–2747.
 39. Higginson, M. A.; Kyle, N. D.; Marsden, O. J.; Thompson, P.; Livens, F. R.; Heath, S. L. Synthesis of Functionalised BTPHens Derivatives-Effects on Solubility and Americium Extraction. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (37), 16547–16552.

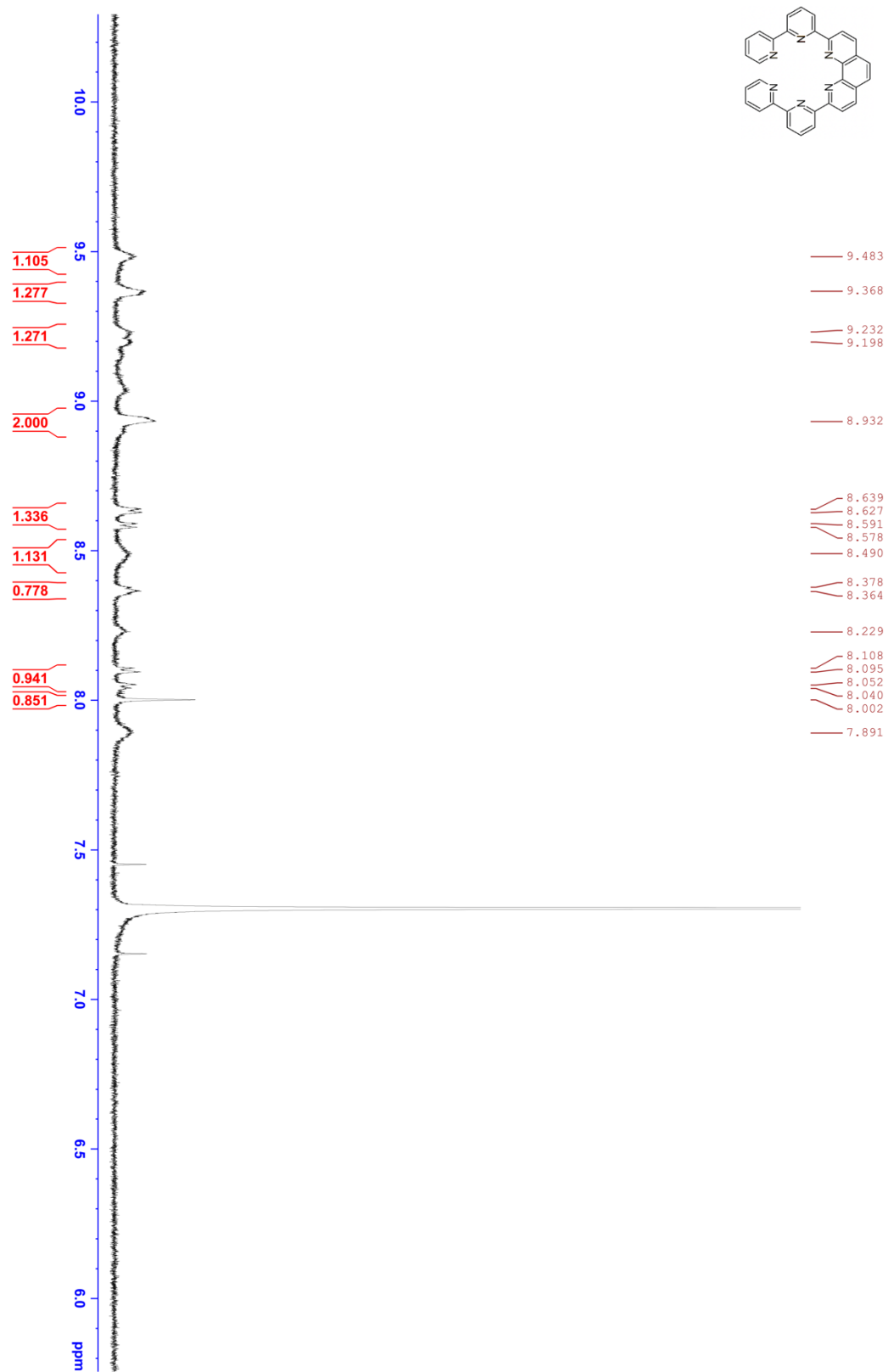
40. Huber, F. L.; Nauroozi, D.; Mengele, A. K.; Rau, S. Synthesis and Characterization of a Ruthenium(II) Complex for the Development of Supramolecular Photocatalysts Containing Multidentate Coordination Spheres. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2017 (34), 4020–4027.
41. Biajoli, A. F. P.; Schwalm, C. S.; Limberger, J.; Claudino, T. S.; Monteiro, A. L. Recent Progress in the Use of Pd-Catalyzed C-C Cross-Coupling Reactions in the Synthesis of Pharmaceutical Compounds. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25 (12), 2186–2214.
42. Heck, R. F. The Palladium-Catalyzed Arylation of Enol Esters, Ethers, and Halides. A New Synthesis of 2-Aryl Aldehydes and Ketones. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90 (20), 5535–5538.
43. Carey, F. A.; Giuliano, R. M. *Orgaaniline Keemia*, 8th ed.; TTÜ kirjastus: Tallinn, 2014.
44. Miyaura, N.; Suzuki, A. Stereoselective Synthesis of Arylated (E) -Alkenes by the Reaction of Alk-1 -Enylboranes with Aryl Halides in the Presence of Palladium Catalyst. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, No. 866, 866–867.
45. *The Nobel Prize in Chemistry 2010*;
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>.
46. Len, C.; Bruniaux, S.; Delbecq, F.; Parmar, V. S. Palladium-Catalyzed Suzuki–Miyaura Cross-Coupling in Continuous Flow. *Catalysts* **2017**, 7 (5), 1–23.
47. Milstein, D.; Stille, J. K. Palladium-Catalyzed Coupling of Tetraorganotin Compounds with Aryl and Benzyl Halides. Synthetic Utility and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101 (17), 4992–4998.
48. Li, J. J.; Gribble, G. W. *Palladium in Heterocyclic Chemistry: A Guide for the Synthetic Chemist*, Second ed.; Elsevier Ltd: Oxford, 2006.
49. Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J. *The Stille Reaction*; John Wiley & Sons: New York, 1998.
50. Gribanov, P. S.; Golenko, Y. D.; Topchiy, M. A.; Minaeva, L. I.; Asachenko, A. F.; Nechaev, M. S. Two-Step Stannylation / Stille Cross-Coupling Reactions under Solvent-Free Conditions. **2018**, 120–125.

51. *Supramolecular.org*; <http://app.supramolecular.org/bindfit/>.
52. Thordarson, P. Determining Association Constants from Titration Experiments in Supramolecular Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (3), 1305–1323.

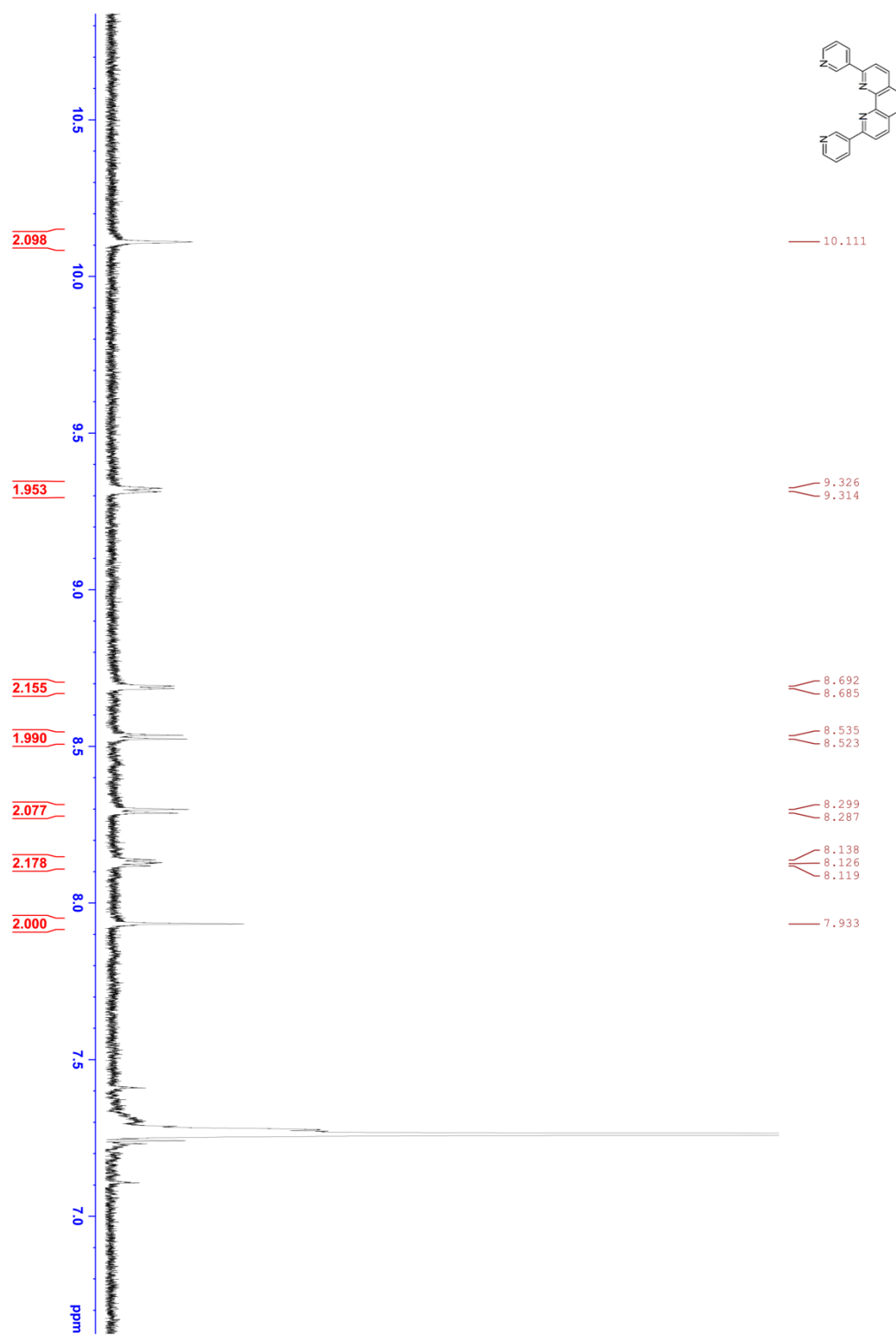
Lisa 1 BPyriPhen ¹H Spekter



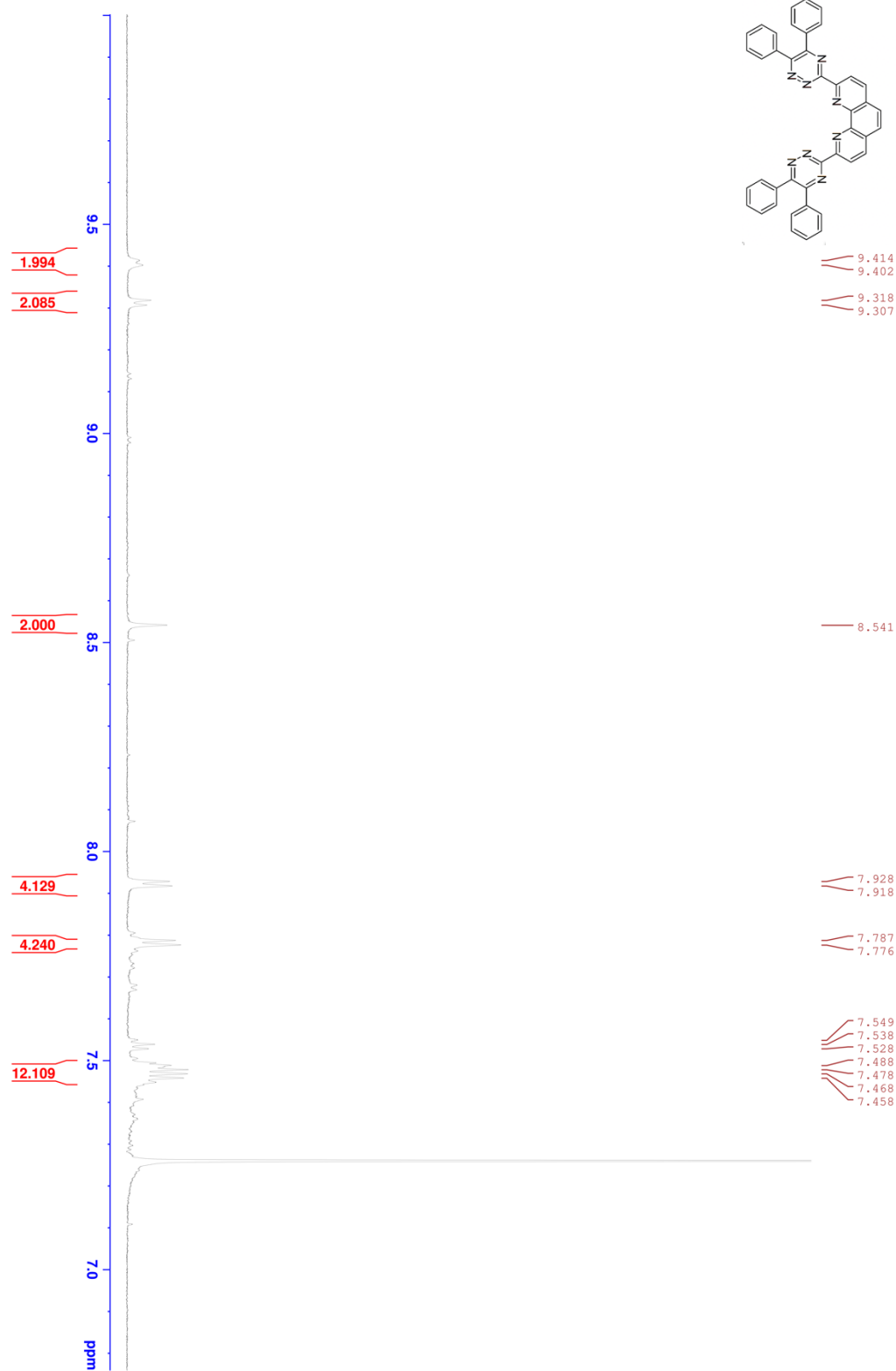
Lisa 2 BBPyPhen ¹H Spekter



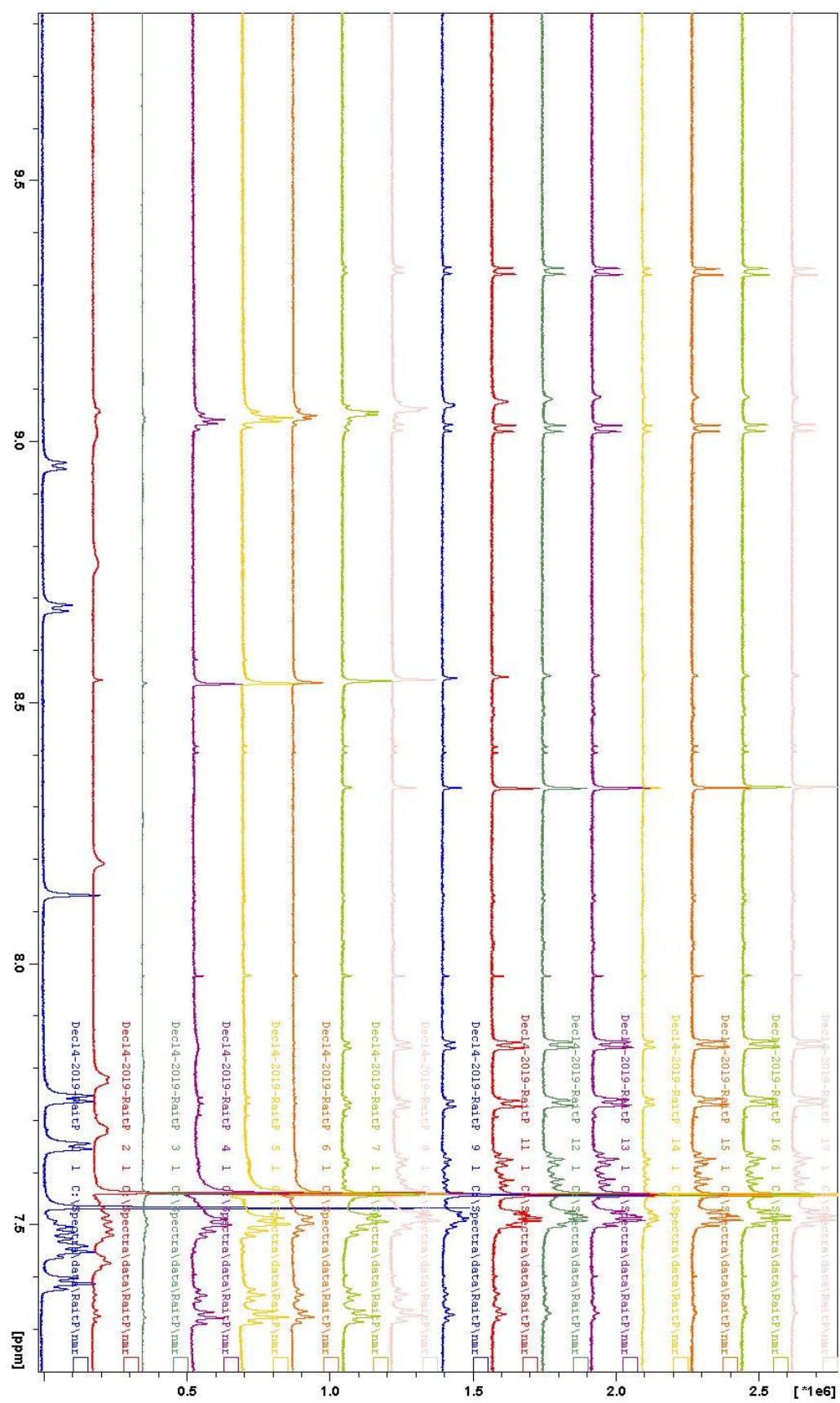
Lisa 3 BPyPhen ¹H Spekter



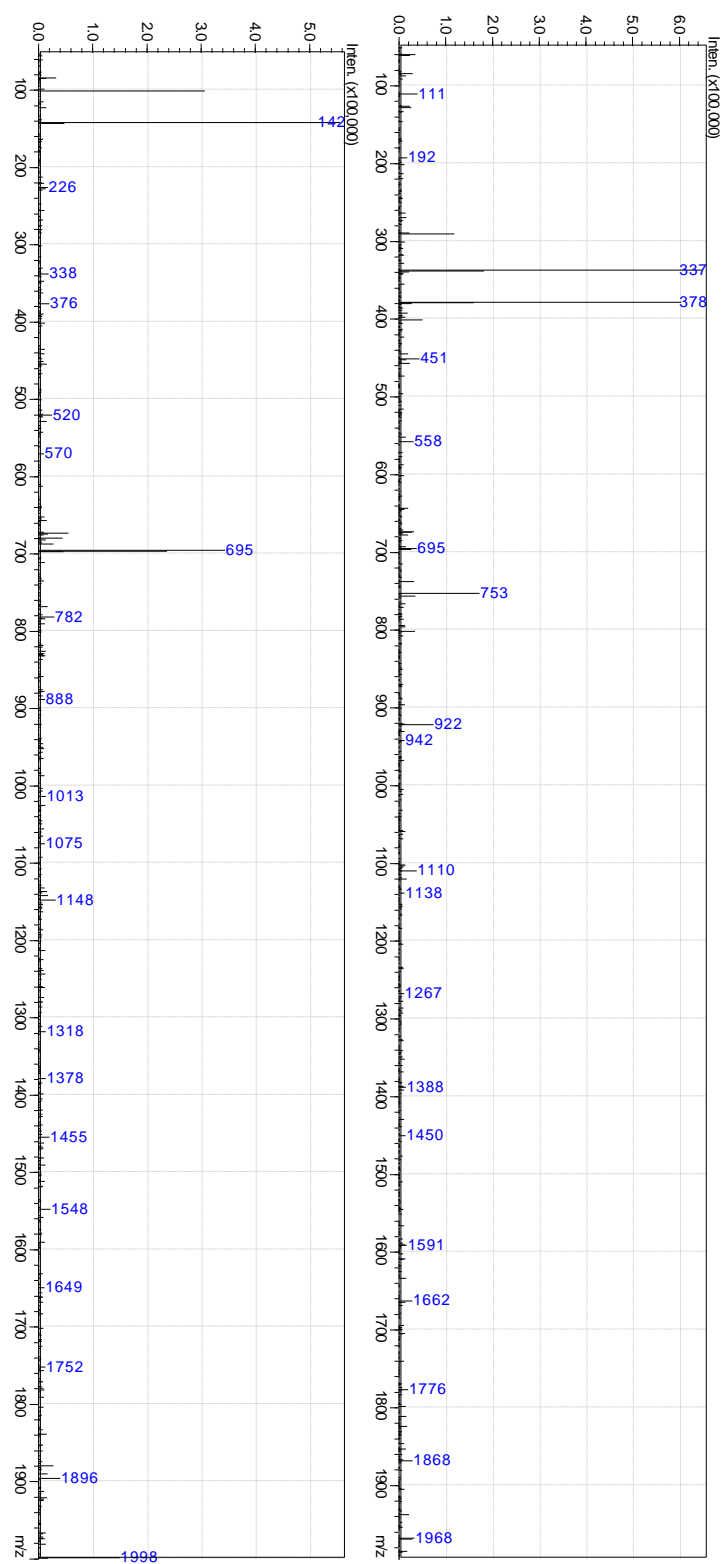
Lisa 4 Ph-BTPPh ^1H Spekter



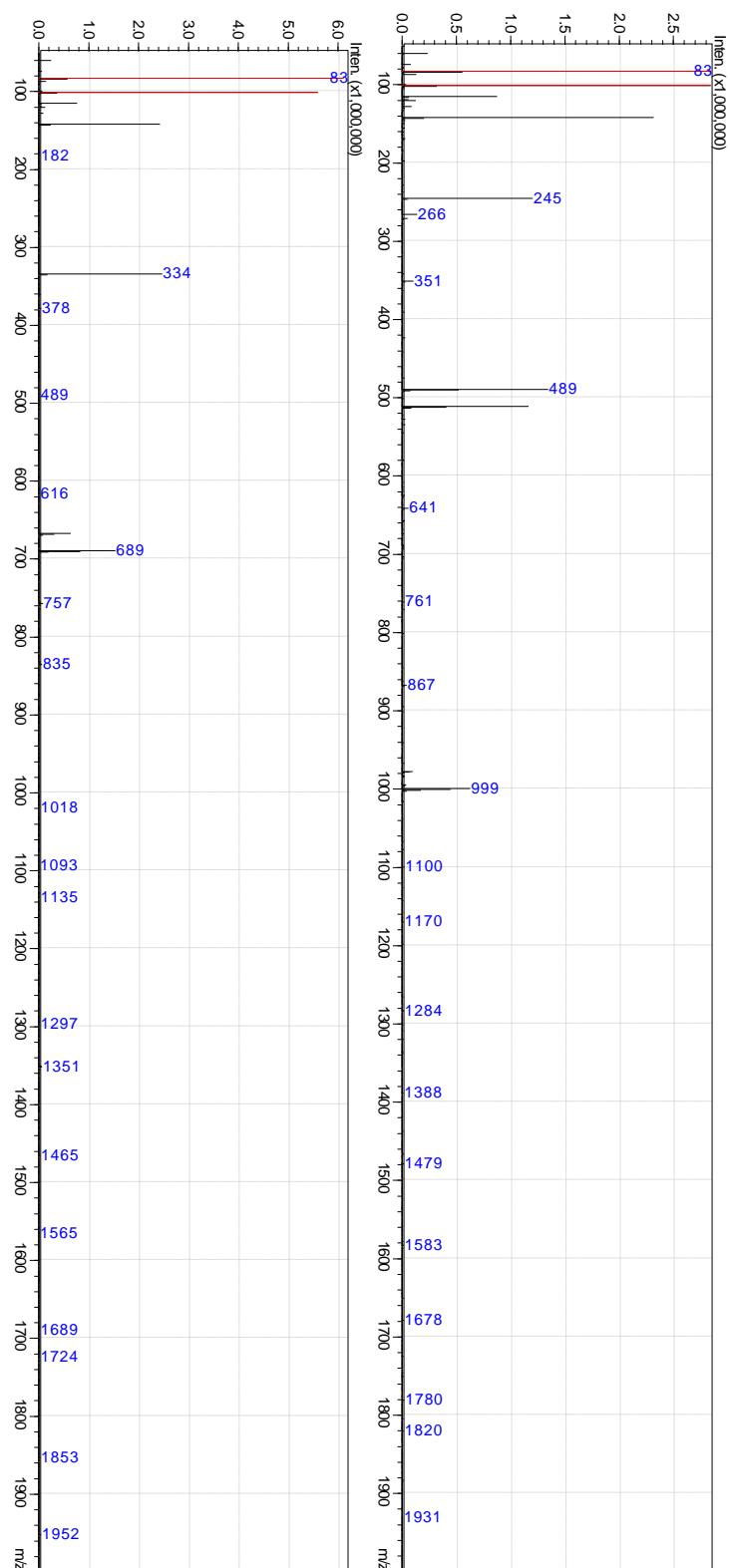
Lisa 5 TMR tiitrimise ^1H Spekterid



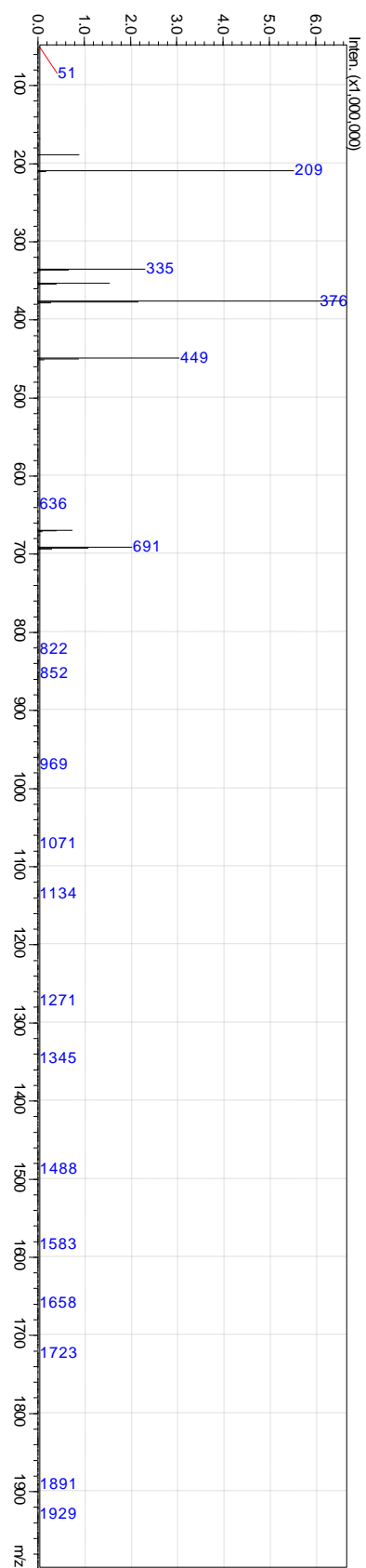
Lisa 6 BPyriPhen MS



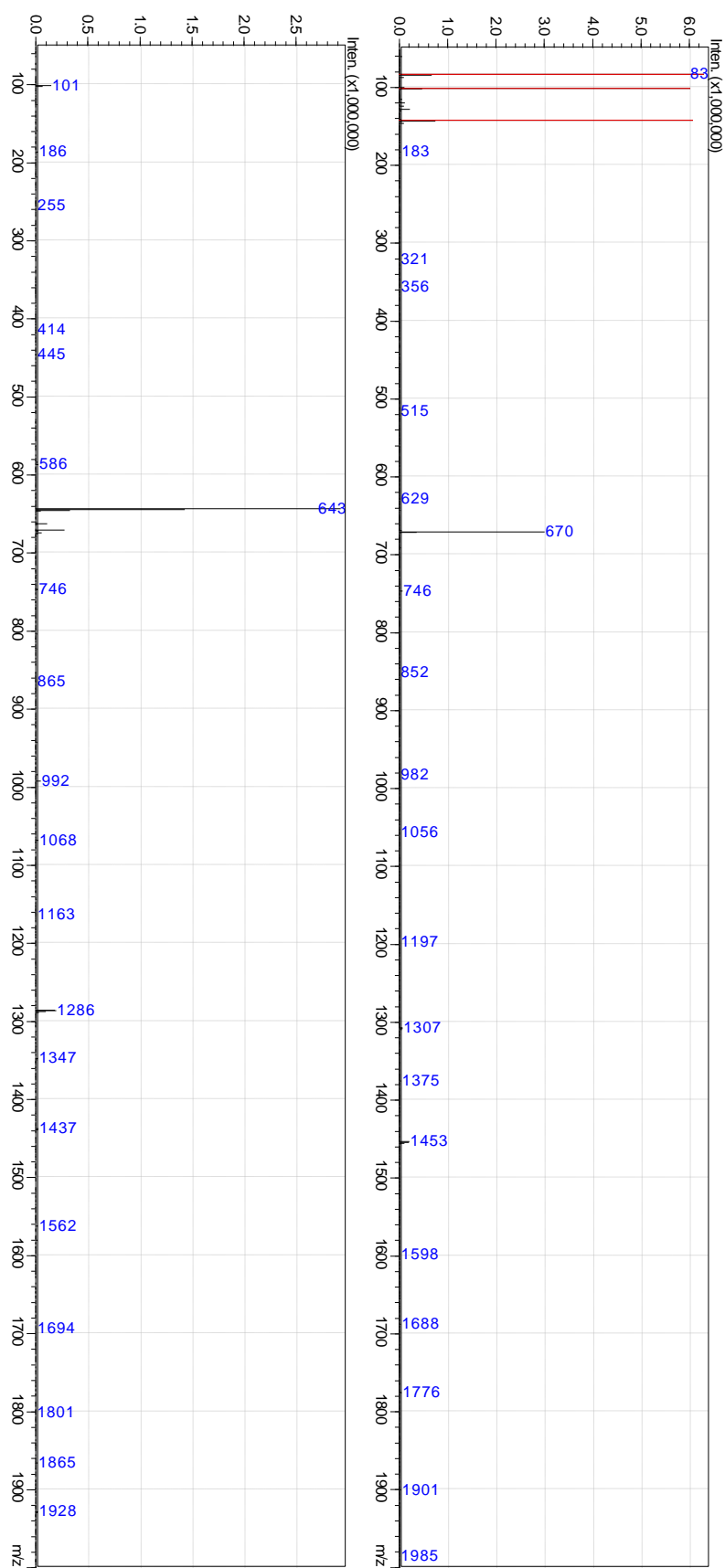
Lisa 7 BBPyPhen MS



Lisa 8 BPyPhen MS



Lisa 9 Ph-BTPhen MS



Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Rait Palla,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose 2,9-Bis-heteroarüül-1,10-fenantroliini derivaatide ja nende lantanoidide komplekside süntees, mille juhendajateks on Siim Kukk ja Peeter Burk, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Rait Palla

26.05.2020